



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110618583 B

(45) 授权公告日 2024.02.23

(21) 申请号 201910879050.4

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(22) 申请日 2016.03.24

专利代理人 王利波

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110618583 A

(51) Int.CI.

G03F 7/031 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.12.27

G03F 7/004 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09B 67/46 (2006.01)

2015-067187 2015.03.27 JP

C09B 47/04 (2006.01)

2015-206474 2015.10.20 JP

C09B 67/20 (2006.01)

2015-207298 2015.10.21 JP

G02B 5/20 (2006.01)

2016-048419 2016.03.11 JP

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

201680016741.6 2016.03.24

JP 2010145858 A, 2010.07.01

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

TW 201213336 A, 2012.04.01

地址 日本东京都

CN 105388705 A, 2016.03.09

(72) 发明人 大村直也

JP 2013254214 A, 2013.12.19

审查员 胡欢

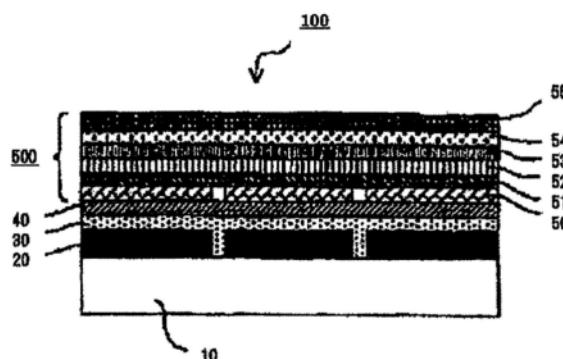
权利要求书2页 说明书67页 附图5页

(54) 发明名称

着色树脂组合物、滤色片、以及图像显示装置

(57) 摘要

本发明提供着色力高、干燥膜在溶剂中的溶解性高、且能够抑制附着异物的产生的着色树脂组合物、使用了该着色树脂组合物的滤色片及图像显示装置、以及该着色树脂组合物中使用的颜料分散液。本发明的着色树脂组合物含有：(A) 颜料、(B) 分散剂、(C) 溶剂、(D) 粘合剂树脂及(E) 光聚合引发剂，其中，(A) 颜料包含卤化锌酞菁颜料，该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上，并且，所述(C) 溶剂包含在1013.25hPa下的沸点为150℃以上的高沸点溶剂。



1. 一种着色树脂组合物, 其含有: (A) 颜料、(B) 分散剂、(C) 溶剂、(D) 粘合剂树脂、及 (E) 光聚合引发剂, 其中,

所述 (A) 颜料包含卤化锌酞菁颜料, 该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上且6以下, 所述平均氢原子数是使用通过X射线荧光分析基本参数法 (FP法) 测定的平均卤原子数算出的,

该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氯原子数为1以上且12以下, 所述平均氯原子数是使用通过X射线荧光分析基本参数法 (FP法) 测定的平均卤原子数算出的, 该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均溴原子数为1以上且12以下, 所述平均溴原子数是使用通过X射线荧光分析基本参数法 (FP法) 测定的平均卤原子数算出的, 并且,

所述 (B) 分散剂包含具有含有氮原子的官能团的嵌段共聚物,

所述 (C) 溶剂包含在1013.25hPa 下的沸点为150℃以上的高沸点溶剂、以及在1013.25hPa 下的沸点低于150℃的低沸点溶剂, 所述低沸点溶剂相对于所述 (C) 溶剂的含有比例为40质量%以上。

2. 根据权利要求1所述的着色树脂组合物, 其中, 所述高沸点溶剂在1013.25hPa 下的沸点为170℃以上。

3. 根据权利要求1所述的着色树脂组合物, 其中, 所述 (C) 溶剂相对于着色树脂组合物的含有比例为50质量%以上。

4. 根据权利要求1所述的着色树脂组合物, 其中, 所述高沸点溶剂相对于所述 (C) 溶剂的含有比例为0.5质量%以上。

5. 根据权利要求1所述的着色树脂组合物, 其中, 所述高沸点溶剂在20℃下的蒸气压为400Pa以下。

6. 根据权利要求1所述的着色树脂组合物, 其中, 所述 (E) 光聚合引发剂包含肟酯类化合物。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的着色树脂组合物, 其中, 所述卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上且8以下, 所述平均氢原子数是利用激光解析离子化 (Laser Desorption/Ionization、LDI) -质谱分析法 (Mass Spectrometry、MS) 测得的。

8. 一种滤色片, 其具有使用权利要求1~7中任一项所述的着色树脂组合物制作的像素。

9. 一种图像显示装置, 其具有权利要求8所述的滤色片。

10. 一种着色树脂组合物, 其含有: (A) 颜料、(B) 分散剂、(C) 溶剂、(D) 粘合剂树脂、及 (E) 光聚合引发剂, 其中,

所述 (A) 颜料包含卤化锌酞菁颜料, 该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上且8以下, 所述平均氢原子数是利用激光解析离子化 (Laser Desorption/Ionization、LDI) -质谱分析法 (Mass Spectrometry、MS) 测得的,

该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氯原子数为1以上且12以下, 所述平均氯原子数是使用通过X射线荧光分析基本参数法 (FP法) 测定的平均卤原子数算出的, 该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均溴原子数为1以上且12以下, 所述平均溴原子数是使用通过X射线荧光分析基本参数法 (FP法) 测定的平均卤原子数算出的, 并且,

所述 (B) 分散剂包含具有含有氮原子的官能团的嵌段共聚物,

所述(C)溶剂包含在1013.25hPa下的沸点为150℃以上的高沸点溶剂、以及在1013.25hPa下的沸点低于150℃的低沸点溶剂,所述低沸点溶剂相对于所述(C)溶剂的含有比例为40质量%以上。

11.根据权利要求10所述的着色树脂组合物,其中,所述高沸点溶剂在1013.25hPa下的沸点为170℃以上。

12.根据权利要求10所述的着色树脂组合物,其中,所述(C)溶剂相对于着色树脂组合物的含有比例为50质量%以上。

13.根据权利要求10所述的着色树脂组合物,其中,所述高沸点溶剂相对于所述(C)溶剂的含有比例为0.5质量%以上。

14.根据权利要求10所述的着色树脂组合物,其中,所述高沸点溶剂在20℃下的蒸气压为400Pa以下。

15.根据权利要求10~14中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述(E)光聚合引发剂包含肟酯类化合物。

16.一种滤色片,其具有使用权利要求10~15中任一项所述的着色树脂组合物制作的像素。

17.一种图像显示装置,其具有权利要求16所述的滤色片。

着色树脂组合物、滤色片、以及图像显示装置

[0001] 本申请是申请日为2016年3月24日、申请号为201680016741.6、发明名称为“着色树脂组合物、滤色片、以及图像显示装置”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及着色树脂组合物、滤色片、及图像显示装置。更详细来说，涉及含有特定的卤化锌酞菁颜料和特定的高沸点溶剂的着色树脂组合物、具有使用该着色树脂组合物而制作的像素的滤色片、具有该滤色片的图像显示装置。

背景技术

[0003] 目前，作为制造液晶显示装置等中所使用的滤色片的方法，已知有颜料分散法、染色法、电沉积法、印刷法。其中，从分光特性、耐久性、图案形状及精度等观点考虑，最广泛采用的是均衡地具有优异的特性的颜料分散法。

[0004] 近年来，针对滤色片，要求更高透射、高亮度、高对比度且高色域化。作为决定滤色片的颜色的色材，从耐热、耐光性等观点考虑，通常使用颜料，其中，优选使用固有的透射吸收光谱在可见光波长范围与背光灯的荧光体光谱相一致的色材。例如，作为绿色像素形成用途，一直以来使用的是卤化铜酞菁绿色颜料和各种黄色颜料的组合。

[0005] 关于绿色像素的高亮度化，提出了例如专利文献1～3所记载那样的具有特定色相的新型卤化锌酞菁绿色颜料，与以往的卤化铜酞菁绿色颜料相比，实现了高亮度化。另外，专利文献1～3中记载了将卤化锌酞菁颜料与双咪唑或 α -氨基烷基苯酮等光聚合引发剂组合的实例。

[0006] 此外，近年来，发现了专利文献4所记载那样的着色组合物可以改善涂布基板上的凝聚异物及表面粗糙度，所述着色组合物含有作为卤化锌酞菁绿色颜料的C.I.颜料绿58，并且含有作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯及3-甲氧基丁基乙酸酯等。

[0007] 此外，如专利文献5所记载那样，发现了通过将卤化锌酞菁绿色颜料与包含特定的肟酯类化合物的光聚合引发剂组合使用，可以抑制着色树脂组合物制造时及保管中的异物产生，另外还发现，可以抑制与N-甲基吡咯烷酮接触时析出物的产生。此外，专利文献6～11中也记载了将卤化锌酞菁绿色颜料与包含肟酯类化合物的光聚合引发剂组合的实例。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特开2004-70342号公报

[0011] 专利文献2：日本特开2004-70343号公报

[0012] 专利文献3：日本特开2009-52010号公报

[0013] 专利文献4：日本特开2011-028219号公报

[0014] 专利文献5：日本特开2009-271502号公报

[0015] 专利文献6：日本特开2010-84119号公报

[0016] 专利文献7：日本特开2010-97172号公报

- [0017] 专利文献8:日本特开2011-99974号公报
- [0018] 专利文献9:日本特开2011-145668号公报
- [0019] 专利文献10:日本特开2012-53278号公报
- [0020] 专利文献11:日本特开2012-172003号公报

发明内容

- [0021] 发明所要解决的课题
- [0022] 本发明人对于专利文献1~11所记载的含有作为卤化锌酞菁颜料的C.I. 颜料绿58(以下,简称为“G58”)的着色树脂组合物进行研究时发现,为了降低着色力、并实现一定的色度,必须要增加涂膜厚度。
- [0023] 因此,为了获得能够减薄涂膜厚度以提高着色力、并实现一定色度的着色树脂组合物而进行了深入研究的结果发现,通过使用特定的卤化锌酞菁颜料可以实现上述目的。另一方面,对于含有该颜料的着色树脂组合物进行研究的结果发现,使用该组合物而形成的干燥膜在溶剂中的溶解性低,因此,存在以下的在G58的情况下不存在的新的课题,即,在利用模涂法涂布该组合物时干燥附着于分配器喷嘴前端的异物在涂膜表面以异物的形式附着。
- [0024] 本发明是鉴于上述问题而进行的,其目的在于提供一种着色力高、干燥膜在溶剂中的溶解性高、能够抑制附着异物的产生的着色树脂组合物、具有使用该着色树脂组合物而形成的像素的滤色片、具有该滤色片的图像显示装置、以及该着色树脂组合物中所使用的颜料分散液。
- [0025] 解决课题的方法
- [0026] 本发明人为了解决上述课题而进行深入研究的结果发现,通过使用特定的卤化锌酞菁绿色颜料和特定的高沸点溶剂,能够解决上述课题,从而完成了本发明。即,本发明的要点如下所述。
- [0027] [1]一种着色树脂组合物,其含有:(A) 颜料、(B) 分散剂、(C) 溶剂、(D) 粘合剂树脂、及(E) 光聚合引发剂,其中,
- [0028] 所述(A) 颜料包含卤化锌酞菁颜料,该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上,并且,
- [0029] 所述(C) 溶剂包含在1013.25hPa下的沸点为150℃以上的高沸点溶剂。
- [0030] [2]上述[1]所述的着色树脂组合物,其中,所述(C) 溶剂还包含在1013.25hPa下的沸点低于150℃的低沸点溶剂。
- [0031] [3]上述[1]或[2]所述的着色树脂组合物,其中,所述(C) 溶剂相对于着色树脂组合物的含有比例为50质量%以上。
- [0032] [4]上述[1]~[3]中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述高沸点溶剂相对于所述(C) 溶剂的含有比例为0.5质量%以上。
- [0033] [5]上述[1]~[4]中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述高沸点溶剂在20℃下的蒸气压为400Pa以下。
- [0034] [6]上述[1]~[5]中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述(B) 分散剂包含具有含有氮原子的官能团的嵌段共聚物。

[0035] [7]上述[1]～[6]中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述(E)光聚合引发剂包含肟酯类化合物。

[0036] [8]一种滤色片,其具有使用上述[1]～[7]中任一项所述的着色树脂组合物制作的像素。

[0037] [9]一种图像显示装置,其具有上述[8]所述的滤色片。

[0038] [10]一种颜料分散液,其含有:(A)颜料、(B)分散剂、及(C)溶剂,其中,

[0039] 所述(A)颜料包含卤化锌酞菁颜料,该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上,并且,

[0040] 所述(C)溶剂包含在1013.25hPa下的沸点为150℃以上的高沸点溶剂。

[0041] [11]上述[10]所述的颜料分散液,其中,所述(C)溶剂还包含在1013.25hPa下的沸点低于150℃的低沸点溶剂。

[0042] [12]上述[10]或[11]所述的颜料分散液,其中,所述(C)溶剂相对于颜料分散液的含有比例为50质量%以上。

[0043] [13]上述[10]～[12]中任一项所述的颜料分散液,其中,所述高沸点溶剂相对于所述(C)溶剂的含有比例为1质量%以上。

[0044] [14]上述[10]～[13]中任一项所述的颜料分散液,其中,所述高沸点溶剂在20℃下的蒸气压为400Pa以下。

[0045] [15]上述[10]～[14]中任一项所述的颜料分散液,其中,所述(B)分散剂包含具有含有氮原子的官能团的嵌段共聚物。

[0046] 发明的效果

[0047] 根据本发明,可以提供着色力高、干燥膜在溶剂中的溶解性高、能够抑制附着异物的产生的着色树脂组合物、具有使用该着色树脂组合物而形成的像素的滤色片、具有该滤色片的图像显示装置、以及该着色树脂组合物中所使用的颜料分散液。

附图说明

[0048] 图1是示出具有本发明的滤色片的有机EL元件的一例的剖面示意图。

[0049] 图2是绿色颜料A的质谱。

[0050] 图3是绿色颜料B的质谱。

[0051] 图4是实施例8的膜表面评价的测定轮廓图。

[0052] 图5是比较例2的膜表面评价的测定轮廓图。

[0053] 图6是比较例4的膜表面评价的测定轮廓图。

[0054] 图7是比较例3的膜表面评价的测定轮廓图。

[0055] 符号说明

[0056] 100 有机EL元件

[0057] 10 透明支撑基板

[0058] 20 像素

[0059] 30 有机保护层

[0060] 40 无机氧化膜

[0061] 50 透明阳极

具体实施方式

[0062] 以下,针对本发明的构成要件等进行详细说明,但下述记载仅是本发明实施方式的一例,本发明并不限于这些内容。

[0063] 需要说明的是,“(甲基)丙烯酰”、“(甲基)丙烯酸酯”等是指“丙烯酰和/或甲基丙烯酰”、“丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯”等,例如“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”。另外,“总固体成分”表示的是颜料分散液或着色树脂组合物中所含的除了后面所述的溶剂成分以外的全部成分。

[0064] 在本发明中,“重均分子量”是指采用GPC(凝胶渗透色谱法)测定并换算成聚苯乙烯的重均分子量(M_w)。

[0065] 另外,在本发明中,只要没有特别说明,“胺值”表示换算成有效固体成分的胺值,是用与分散剂的每1g固体成分的碱量相当的KOH质量表示的值。

[0066] 需要说明的是,在本说明书中,用质量表示的所有的百分率及份与用重量表示的百分率及份表示相同含义。

[0067] [1]着色树脂组合物及颜料分散液的构成成分

[0068] 以下对本发明的着色树脂组合物及颜料分散液的各构成成分进行说明。本发明的着色树脂组合物以(A)颜料、(B)分散剂、(C)溶剂、(D)粘合剂树脂及(E)光聚合引发剂为必须成分,并可以根据需要配合上述成分以外的其它添加物等。另外,本发明的颜料分散液以(A)颜料、(B)分散剂及(C)溶剂为必须成分,并可以根据需要配合上述成分以外的其它添加物等。

[0069] 本发明第1方式的着色树脂组合物中,(A)颜料包含卤化锌酞菁颜料,该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上,并且,(C)溶剂包含在1013.25hPa下的沸点为150℃以上的高沸点溶剂。另外,第2方式的颜料分散液中,(A)颜料包含卤化锌酞菁颜料,该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上,并且,(C)溶剂包含在1013.25hPa下的沸点为150℃以上的高沸点溶剂。

[0070] 另一方面,本发明第3方式的着色树脂组合物中,(A)颜料包含卤化锌酞菁颜料,该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上,并且,(E)光聚合引发剂包含肟酯类化合物。

[0071] 下面对各构成成分进行说明。以下,只要没有特别说明,将第1~第3方式合并进行说明。

[0072] [1-1] (A) 颜料

[0073] 本发明的着色树脂组合物及颜料分散液中所使用的(A)颜料包含卤化锌酞菁颜料(以下,有时称为“绿色颜料a”)。该卤化锌酞菁颜料一分子中所含的平均氢原子数为3以上。

[0074] 这样,认为通过包含绿色颜料a作为(A)颜料,可以兼备高着色化和高亮度化。其详细机理尚不明确,但推测如下:由于含有大量氢原子所引起的透射光谱变化,峰的半值宽度较窄,可有效地遮蔽红色、蓝色的透射光,因此实现了高着色化及高亮度化。

[0075] 通常的锌酞菁在一分子中具有16个氢原子,这些氢原子的一部分被卤原子取代而得到的物质是本发明中使用的卤化锌酞菁颜料。特别是,从高着色及高亮度的观点考虑,优选氯化溴化锌酞菁颜料。

[0076] 颜料1分子中的平均氢原子数的确定方法没有特别限定,可以举出使用通过X射线

荧光分析基本参数法(FP法)测定的平均卤原子数进行计算的方法、利用激光解析离子化(Laser Desorption/Ionization,LDI)-质谱分析法(Mass Spectrometry,MS)进行测定的方法等,从简便程度及精度的观点考虑,优选FP法。

[0077] 对于使用FP法进行计算的方法而言,首先,利用FP法测定平均卤原子数,由于在卤化锌酞菁中卤原子及氢原子所占的位点为16个,因此,通过计算未被卤原子占据的剩余的位点,可以得到平均氢原子数。优选采用实施例中使用的装置及条件进行测定,并进行计算。详细来说,由利用FP法测得的锌原子和卤原子的质量比求出相当于1个锌原子的平均卤原子数,再由16减去平均卤原子数,由此得到平均氢原子数。

[0078] 另一方面,对于通过LDI-MS法进行测定的方法而言,利用LDI-MS法测定相对于分子量(m/z 值)的强度。通常,在绿色颜料a中,形成了氢原子、氯原子及溴原子的个数不同的分子的混合物,针对该混合物,利用上述方法进行测定而得到各分子的强度,由该强度计算出各分子中所含的氢原子、氯原子及溴原子的个数,再将它们进行平均,由此可以计算出一分子中所含的氢原子、氯原子及溴原子的个数的平均值。优选采用实施例中使用的装置及条件进行测定,并进行计算。

[0079] 详细来说,基于质谱的主要峰的分子量,得到与各峰对应的氯化溴化锌酞菁分子($H_{16-x-y}ZnC_{32}N_8Br_xCl_y$)中的x及y的值,接着,以峰强度为一定值以上的多个峰(分子)为对象计算出它们的平均值,由此得到各个原子的平均原子数。

[0080] 绿色颜料a一分子中所含的平均氢原子数通常为2以上、优选为3以上、更优选为4以上、进一步优选为5以上,并且优选为16以下、更优选为14以下、进一步优选为12以下、更进一步优选为10以下、特别优选为8以下。通过设为上述下限值以上,存在得到高着色的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够提高分散液的稳定性的倾向。

[0081] 另外,绿色颜料a一分子中所含的平均氯原子数优选为0.5以上、更优选为1以上、进一步优选为1.5以上,并且优选为14以下、更优选为13以下、进一步优选为12以下。通过设为上述下限值以上,存在得到高着色的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在得到高亮度的倾向。

[0082] 另外,绿色颜料a一分子中所含的平均溴原子数优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为3以上,并且优选为14以下、更优选为13以下、进一步优选为12以下。通过设为上述下限值以上,存在得到高亮度的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在得到高着色的倾向。

[0083] 此外,绿色颜料a一分子中所含的平均氯原子数相对于一分子中所含的平均溴原子数的比例优选为0.1以上、更优选为0.15以上、进一步优选为0.2以上,并且优选为7以下、优选为3以下、更优选为1以下、特别优选为0.5以下。通过设为上述下限值以上,存在得到高着色的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在得到高亮度的倾向。

[0084] 另一方面,绿色颜料a的利用FP法计算出的一分子中所含的平均氢原子数通常为2以上、优选为3以上、更优选为3.5以上、进一步优选为4.0以上、更进一步优选为4.2以上、特别优选为4.5以上,并且优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下、更进一步优选为6以下、特别优选为5.5以下。通过设为上述下限值以上,存在得到高着色的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够提高分散液的稳定性的倾向。

[0085] 另外,绿色颜料a的利用FP法测得的一分子中所含的平均氯原子数优选为0.5以

上、更优选为1以上、进一步优选为1.5以上，并且优选为14以下、更优选为12以下、进一步优选为10以下、更进一步优选为8以下、特别优选为6以下、最优选为4以下。通过设为上述下限值以上，存在得到高着色的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，存在得到高亮度的倾向。

[0086] 另外，绿色颜料a的利用FP法测得的一分子中所含的平均溴原子数优选为1以上、更优选为3以上、进一步优选为5以上、更进一步优选为6以上、特别优选为7以上、最优选为8以上，并且优选为14以下、更优选为13以下、进一步优选为12以下、更进一步优选为11以下、特别优选为10以下。通过设为上述下限值以上，存在得到高亮度的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，存在得到高着色的倾向。

[0087] 此外，绿色颜料a的利用FP法测得的一分子中所含的平均氯原子数相对于一分子中所含的平均溴原子数的比例优选为0.1以上、更优选为0.15以上、进一步优选为0.2以上，并且优选为7以下、更优选为3以下、进一步优选为1以下、特别优选为0.5以下。通过设为上述下限值以上，存在得到高着色的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，存在得到高亮度的倾向。

[0088] 另外，对于绿色颜料a而言，优选在该绿色颜料a中含有氯原子3.5质量%以上、更优选为4.0质量%以上、进一步优选为4.3质量%以上、特别优选为4.5质量%以上，并且优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下、特别优选为6质量%以下。通过设为上述下限值以上，存在得到高着色的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，存在得到高亮度的倾向。

[0089] 绿色颜料a中所含的氯原子及溴原子的含量可以通过燃烧离子色谱法进行测定，即，将该颜料溶解于苯甲酸乙酯中，然后在燃烧装置中燃烧，使其燃烧气体吸收在过氧化氢吸收液中，再测定其吸收液中的离子。

[0090] 另外，绿色颜料a的利用上述分析法测得的该绿色颜料a中的溴原子的含有比例优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为45质量%以上、特别优选为50质量%以上，另外，溴原子的含有比例优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下、特别优选为55质量%以下。通过设为上述下限值以上，存在得到高亮度的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，存在得到高着色的倾向。

[0091] 这样的氯化溴化锌酞菁颜料可以利用日本特开昭50-130816号公报等中公开的公知的制造方法来制造。可以举出例如，适宜使用芳香环的部分或全部氢原子被溴、以及氯等卤原子取代而得到的苯二甲酸、苯二甲腈作为初始原料来合成颜料的方法。该情况下，可以根据需要使用钼酸铵等催化剂。

[0092] 作为其它方法，可以举出在氯化铝、氯化钠、溴化钠等的混合物形成的110～170℃左右的溶融物中利用溴气对锌酞菁进行溴化的方法。在该方法中，通过调节溶融盐中的氯化物与溴化物的比率、或者使氯气的导入量、反应时间变化来任意地控制溴含量不同的各种溴化锌酞菁的比率。

[0093] 反应结束后，将所得到的混合物投入到盐酸等的酸性水溶液中时，所生成的溴化锌酞菁沉淀。然后，进行过滤、清洗、干燥等后处理，得到溴化锌酞菁。

[0094] 将这样得到的氯化溴化锌酞菁颜料根据需要在立式球磨机、球磨、振动磨、振动球磨等粉碎机内进行干式磨碎，接着用溶剂盐磨碎 (solvent salt miling) 法或溶剂煮沸法 (solvent boiling) 法等进行颜料化，由此获得透射率、对比度高且呈现绿色的氯化溴化锌

酞菁颜料。颜料化方法没有特别限制,从容易获得结晶生长得到抑制、且比表面积大的颜料粒子方面考虑,优选采用溶剂盐磨碎处理。

[0095] 所谓溶剂盐磨碎是指,将刚合成后的粗颜料、无机盐和有机溶剂进行混炼磨碎。具体来说,将粗颜料、无机盐、和不溶解其的有机溶剂加料到混炼机中,在其中进行混炼磨碎。作为此时的混炼机,优选使用例如捏合机、混合研磨机、行星混合机、或日本特开2006-77062号公报所记载那样的具有环状的固定圆盘与同心的旋转圆盘的间隙部分所形成的粉碎空间的连续混炼机等。

[0096] 作为上述无机盐,可以优选使用水溶性无机盐,优选使用例如氯化钠、氯化钾、硫酸钠等无机盐。另外,更优选这些无机盐的平均粒径为 $0.5 \sim 50\mu\text{m}$ 。这样的无机盐可通过将通常的无机盐进行微粉碎而容易地得到。

[0097] 需要说明的是,作为绿色颜料a,可以使用DIC株式会社制造的G59。

[0098] 对于(A)颜料而言,除了绿色颜料a以外,还可以含有其它绿色颜料。作为其它绿色颜料,可以举出例如C.I.颜料绿7、C.I.颜料绿36、C.I.颜料绿58等。

[0099] 绿色颜料中所含的绿色颜料a的含有比例优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为30质量%以上、更进一步优选为50质量%以上、特别优选为80质量%以上,且通常为100质量%以下。在上述下限值以上的情况下,存在可更多地获得该颜料的效果的倾向。

[0100] 另外,(A)颜料中所含的绿色颜料的含有比例优选为30质量%以上、更优选为35质量%以上、进一步优选为40质量%以上、特别优选为45质量%以上,并且通常为100质量%以下、优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为70质量%以下、特别优选为60质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够宽色域化的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够优化制版性的倾向。

[0101] 对于本发明的着色树脂组合物中的(A)颜料的含有比例而言,相对于固体成分总量,通常为20质量%以上、优选为25质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为35质量%以上,另外,通常为90质量%以下、优选为70质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下、特别优选为45质量%以下。在上述范围内的情况下,分散稳定性良好,存在可更多地获得绿色颜料带来的效果的倾向。

[0102] 另外,对于本发明的颜料分散液中的(A)颜料的含有比例而言,相对于固体成分总量,优选为20质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上、特别优选为50质量%以上,并且优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下。在上述范围内的情况下,分散稳定性良好,存在可更多地获得绿色颜料产生的效果的倾向。

[0103] 另外,对于本发明的颜料分散液中的绿色颜料的含有比例而言,相对于固体成分总量,优选为20质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上、特别优选为50质量%以上,并且优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下。在上述范围内的情况下,分散稳定性良好,存在可更多地获得绿色颜料产生的效果的倾向。

[0104] 包含绿色颜料a的绿色颜料的平均初级粒径通常为 $0.1\mu\text{m}$ 以下、优选为 $0.04\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.03\mu\text{m}$ 以下,并且通常为 $0.005\mu\text{m}$ 以上。通过使平均初级粒径为上述范围内,存在能够抑制消偏特性的恶化及透射率降低的倾向。

[0105] 需要说明的是,颜料的平均初级粒径可以按照下面的方法求出。即,将颜料在氯仿

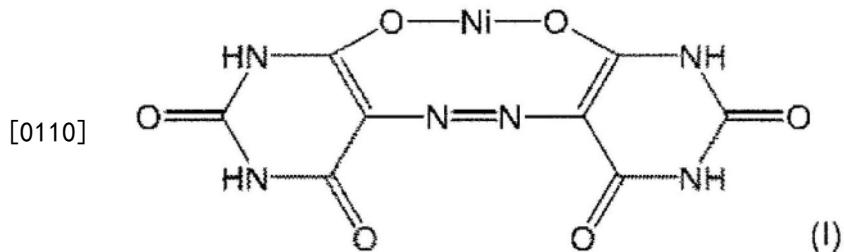
中进行超声波分散,将其滴加到粘附有火棉胶膜的网上并使其干燥,通过透射电子显微镜(TEM)观察而得到颜料的初级粒子图像。有机颜料的情况下,将各个颜料粒子的粒径换算为相同面积的圆的直径,作为面积等效圆直径,对多个颜料粒子分别求出粒径,按照下面的计算式那样计算个数平均值,求出平均粒径。

[0106] 各个颜料粒子的粒径:

[0107] $X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_i, \dots, X_m$ 平均粒径 = $\Sigma X_i / m$

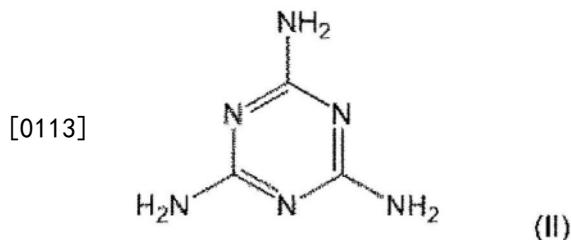
[0108] 另外,为了调整色相,(A) 颜料可以包含黄色颜料。作为黄色颜料,可以举出例如:C.I. 颜料黄(P.Y.) 1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、86、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、125、126、127、127:1、128、129、133、134、136、137、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208,以及在下述式(I)所示的偶氮巴比土酸与镍按1:1形成的配位化合物或其互变异构体中插入其它化合物而形成的化合物(以下,称为“式(I)所示的镍偶氮配位化合物”)等。

[0109] [化学式1]



[0111] 另外,作为上述其它化合物,可以举出下述式(II)所示的化合物等。

[0112] [化学式2]



[0114] 其中,优选C.I. 颜料黄83、117、129、138、139、154、155、180、185及式(I)所示的镍偶氮配位化合物,更优选C.I. 颜料黄83、138、139、180及式(I)所示的镍偶氮配位化合物。

[0115] 这些黄色颜料的平均初级粒径通常为 $0.2\mu\text{m}$ 以下、优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.04\mu\text{m}$ 以下。在进行颜料的微粒化时,优选使用上述的溶剂盐磨碎这样的方法。

[0116] (A) 颜料中所含的黄色颜料的含有比例优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为80质量%以下、特别优选为70质量%以下、最优选为60质量%以下,且通常为0质量%以上、优选为10质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上、特别优选为50质量%以上。在上述上限值以下的情况下,存在可更多地获得绿色颜料a的效果的倾向。

[0117] 另外,本发明的着色树脂组合物及颜料分散液除了含有(A)颜料以外,还可以包含染料。特别是,从亮度的观点考虑,优选包含黄色染料。

[0118] [1-2] (B) 分散剂

[0119] 为了使(A)颜料稳定地分散,本发明的着色树脂组合物及颜料分散液含有(B)分散剂。其中,使用高分子分散剂时,经时的分散稳定性优异,因此优选。

[0120] 作为高分子分散剂,可以列举例如:氨基甲酸酯类分散剂、聚乙烯亚胺类分散剂、聚氧乙烯烷基醚类分散剂、聚氧乙烯二醇二酯类分散剂、山梨糖醇酐脂肪族酯类分散剂、脂肪族改性聚酯类分散剂等。作为这些分散剂的具体例子,可以列举商品名为EFKA(注册商标、BASF公司制造)、DisperBYK(注册商标、BYK-Chemie公司制造)、Disparlon(注册商标、楠本化成株式会社制造)、SOLSPERSE(注册商标、Zeneca公司制造)、KP(注册商标、信越化学工业株式会社制造)、Polyflow(注册商标、共荣社化学株式会社制造)等。

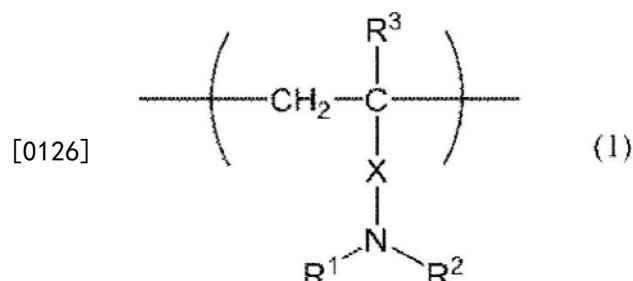
[0121] 高分子分散剂中,从分散性、保存稳定性的观点考虑,优选具有包含氮原子的官能团的嵌段共聚物,更优选丙烯酸类嵌段共聚物。

[0122] 作为具有包含氮原子的官能团的嵌段共聚物,优选由侧链具有季铵盐基和/或氨基的A嵌段、和不具有季铵盐基和/或氨基的B嵌段构成的A-B嵌段共聚物和/或B-A-B嵌段共聚物。

[0123] 作为包含氮原子的官能团,可以举出1~3级氨基、季铵盐基,从分散性、保存稳定性的观点考虑,优选具有1~3级氨基,更优选具有3级氨基。

[0124] 上述嵌段共聚物中具有3级氨基的重复单元的结构没有特别限定,从分散性、保存稳定性的观点考虑,优选下述通式(1)所示的重复单元。

[0125] [化学式3]



[0127] 上述式(1)中,R¹及R²各自独立地为氢原子、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基、或任选具有取代基的芳烷基,R¹及R²任选相互键合而形成环状结构,R³为氢原子或甲基,X为2价的连结基团。

[0128] 上述式(1)中,任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,通常为1以上,并且优选为10以下、更优选为6以下、进一步优选为4以下。作为烷基的具体例子,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等,这些当中,优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基,更优选为甲基、乙基、丙基或丁基。另外,其可以为直链状、分支状中的任意一种。另外,也可以包含环己基、环己基甲基等环状结构。

[0129] 上述式(1)中,任选具有取代基的芳基的碳原子数没有特别限定,通常为6以上,并且优选为16以下、更优选为12以下、进一步优选为8以下。作为芳基的具体例子,可以举出苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、萘基、蒽基等,这些当中,优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基或二乙基苯基,更优选为苯基、甲基苯基或乙基苯基。

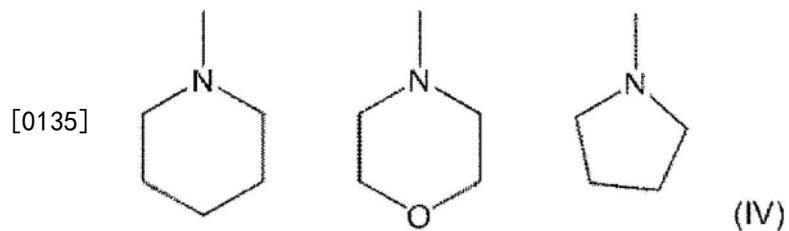
[0130] 上述式(1)中,任选具有取代基的芳烷基的碳原子数没有特别限定,通常为7以上,并且优选为16以下、更优选为12以下、进一步优选为9以下。作为芳烷基的具体例子,可以举出苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基、苯基亚丁基、苯基亚异丙基等,这些当中,优选为苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基或苯基亚丁基,更优选为苯基亚甲基或苯基亚乙基。

[0131] 这些当中,从分散性、保存稳定性、电可靠性、显影性的观点考虑,优选R¹及R²各自独立地为任选具有取代基的烷基,更优选为甲基或乙基。

[0132] 作为上述式(1)中的烷基、芳烷基或芳基所任选具有的取代基,可以举出卤原子、烷氧基、苯甲酰基、羟基等,从合成的容易程度的观点考虑,优选为未取代。

[0133] 另外,在上述式(1)中,作为R¹及R²相互键合而形成的环状结构,可以举出例如5~7元环的含氮杂环单环或它们2个稠合而成的稠环。该含氮杂环优选不具有芳香性者,更优选为饱和环。具体可以举出例如下述(IV)的环状结构。

[0134] [化学式4]



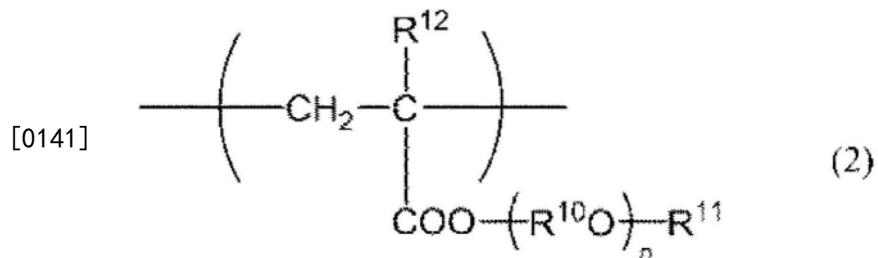
[0136] 这些环状结构可以进一步具有取代基。

[0137] 在上述式(1)中,作为2价的连结基团X,可以举出例如:碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数6~12的亚芳基、-CONH-R¹³-基、-COOR¹⁴-基(其中,R¹³及R¹⁴为单键、碳原子数1~10的亚烷基、或碳原子数2~10的醚基(烷氧基烷基))等,优选为-COO-R¹⁴-基。

[0138] 另外,上述式(1)所示的重复单元在上述嵌段共聚物的总重复单元中所占的含有比例优选为1摩尔%以上、更优选为5摩尔%以上、进一步优选为10摩尔%以上、更进一步优选为15摩尔%以上、特别优选为20摩尔%以上、最优选为25摩尔%以上,并且优选为90摩尔%以下、更优选为70摩尔%以下、进一步优选为50摩尔%以下、特别优选为40摩尔%以下。在上述范围内的情况下,存在能够兼备分散稳定性和高亮度的倾向。

[0139] 另外,从提高分散剂相对于溶剂等粘合剂成分的相容性,从而使分散稳定性提高的观点考虑,上述嵌段共聚物优选具有下述式(2)所示的重复单元。

[0140] [化学式5]



[0142] 上述式(2)中,R¹⁰为亚乙基或亚丙基,R¹¹为任选具有取代基的烷基,R¹²为氢原子或甲基,n为1~20的整数。

[0143] 上述式(2)的R¹¹中,任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,并且优选为10以下、更优选为6以下、进一步优选为4以下。作为烷基的具

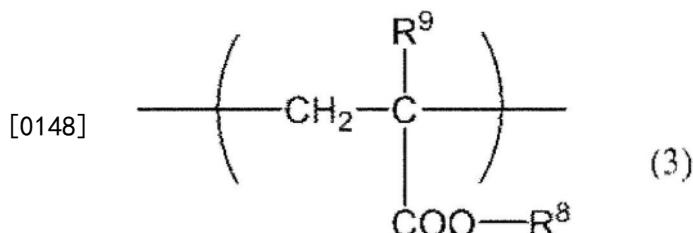
体例子,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等,这些当中,优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基,更优选为甲基、乙基、丙基或丁基。另外,其可以为直链状、分支状中的任意一种。另外,也可以包含环己基、环己基甲基等环状结构。

[0144] 另外,从相对于溶剂等粘合剂成分的相容性和分散性的观点考虑,上述式(2)中的n优选为1以上、更优选为2以上,并且优选为10以下、更优选为5以下。

[0145] 另外,上述式(2)所示的重复单元在上述嵌段共聚物的总重复单元中所占的含有比例优选为1摩尔%以上、更优选为2摩尔%以上、进一步优选为4摩尔%以上,并且优选为30摩尔%以下、更优选为20摩尔%以下、进一步优选为10摩尔%以下。在上述范围内的情况下,存在能够兼备相对于溶剂等粘合剂成分的相容性和分散稳定性的倾向。

[0146] 另外,从提高分散剂相对于溶剂等粘合剂成分的相容性,从而使分散稳定性提高的观点考虑,上述嵌段共聚物优选具有下述式(3)所示的重复单元。

[0147] [化学式6]



[0149] 上述式(3)中,R⁸为任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基、或任选具有取代基的芳烷基。R⁹为氢原子或甲基。

[0150] 上述式(3)的R⁸中,任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,并且优选为10以下、更优选为6以下。作为烷基的具体例子,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等,这些当中,优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基,更优选为甲基、乙基、丙基或丁基。另外,其可以为直链状、分支状中的任意一种。另外,也可以包含环己基、环己基甲基等环状结构。

[0151] 上述式(3)的R⁸中,任选具有取代基的芳基的碳原子数没有特别限定,通常为6以上,并且优选为16以下、更优选为12以下。作为芳基的具体例子,可以举出苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、萘基、蒽基等,这些当中,优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基或二乙基苯基,更优选为苯基、甲基苯基或乙基苯基。

[0152] 上述式(3)的R⁸中,任选具有取代基的芳烷基的碳原子数没有特别限定,通常为7以上,并且优选为16以下、更优选为12以下。作为芳烷基的具体例子,可以举出苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基、苯基亚丁基、苯基亚异丙基等,这些当中,优选为苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基或苯基亚丁基,更优选为苯基亚甲基或苯基亚乙基。

[0153] 这些当中,从溶剂相容性和分散稳定性的观点考虑,R⁸优选为烷基或芳烷基,更优选为甲基、乙基或苯基亚甲基。

[0154] 作为R⁸中的烷基所任选具有的取代基,可以举出卤原子、烷氧基等。另外,作为芳基或芳烷基所任选具有的取代基,可以举出链状的烷基、卤原子、烷氧基等。另外,R⁸所示的链状烷基包含直链状及支链状中的任意一种。

[0155] 另外,上述式(3)所示的重复单元在上述嵌段共聚物的总重复单元中所占的含有比例优选为30摩尔%以上、更优选为40摩尔%以上、进一步优选为50摩尔%以上,并且优选

为80摩尔%以下、更优选为70摩尔%以下。在上述范围内的情况下，存在能够兼备分散稳定性和高亮度的倾向。

[0156] 上述嵌段共聚物还可以具有上述通式(1)所示的重复单元、上述通式(2)所示的重复单元、上述通式(3)所示的重复单元以外的重复单元。作为这样的重复单元的例子，可以举出来源于以下单体的重复单元，所述单体为：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯类单体；(甲基)丙烯酰氯等(甲基)丙烯酸盐类单体；(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类单体；乙酸乙烯酯；丙烯腈；烯丙基缩水甘油醚、丁烯酸缩水甘油醚；N-甲基丙烯酰吗啉等。

[0157] 从进一步提高分散性的观点考虑，优选为具有A嵌段和B嵌段的嵌段共聚物，所述A嵌段具有上述通式(1)所示的重复单元，所述B嵌段不具有上述通式(1)所示的重复单元。该嵌段共聚物优选为A-B嵌段共聚物或B-A-B嵌段共聚物。另外，更优选B嵌段具有上述通式(2)所示的重复单元及上述通式(3)所示的重复单元。

[0158] 另外，上述通式(1)所示的重复单元以外的重复单元可以包含在A嵌段中，作为这样的重复单元的例子，可以举出来源于前面所述的(甲基)丙烯酸酯类单体的重复单元等。上述通式(1)所示的重复单元以外的重复单元在A嵌段中的含量优选为0~50摩尔%、更优选为0~20摩尔%，但最优选在A嵌段中不含这样的重复单元。

[0159] 上述通式(2)所示的重复单元及上述通式(3)所示的重复单元以外的重复单元可以包含在B嵌段中，作为这样的重复单元的例子，可以举出来源于以下单体的重复单元，所述单体为：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯类单体；(甲基)丙烯酰氯等(甲基)丙烯酸盐类单体；(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类单体；乙酸乙烯酯；丙烯腈；烯丙基缩水甘油醚、丁烯酸缩水甘油醚；N-甲基丙烯酰吗啉等。上述通式(2)所示的重复单元及上述通式(3)所示的重复单元以外的重复单元在B嵌段中的含量优选为0~50摩尔%、更优选为0~20摩尔%，但最优选在B嵌段中不含这样的重复单元。

[0160] 另外，从分散性方面考虑，优选上述嵌段共聚物的酸值低者，特别优选为0mgKOH/g。这里所说的酸值表示的是中和分散剂固体成分1g所需要的KOH的mg数。

[0161] 此外，从分散性和显影性的观点考虑，上述嵌段共聚物的胺值优选为30mgKOH/g以上、更优选为50mgKOH/g以上、进一步优选为70mgKOH/g以上、更进一步优选为90mgKOH/g以上、特别优选为100mgKOH/g以上、最优选为110mgKOH/g以上，并且优选为150mgKOH/g以下、更优选为130mgKOH/g以下。这里所说的胺值表示的是换算成有效固体成分的胺值，是与每1g分散剂的固体成分中的碱量相当、且用KOH的质量表示的值。

[0162] 另外，上述嵌段共聚物的分子量以换算成聚苯乙烯的重均分子量(以下，有时称为“M_w”)计优选为1000~30000的范围。在上述范围内的情况下，分散稳定性变得良好，另外，在采用狭缝喷嘴方式的涂布时，存在更加不易产生干燥异物的倾向。

[0163] 上述嵌段共聚物可以通过公知的方法来制造，例如，可以通过对待导入上述各重复单元的单体进行活性聚合来制造。作为活性聚合法，可以采用日本特开平9-62002号公报、日本特开2002-31713号公报、以及P.Lutz,P.Masson et al,Polym.Bull.12,79(1984)；B.C.Anderson,G.D.Andrews et al,Macromolecules,14,1601(1981)；K.Hatada,K.Ute,et al,Polym.J.,17,977(1985)；K.Hatada,K.Ute,et al,Polym.J.,18,1037(1986)；右手浩一、畠田耕一、高分子加工,36,366(1987)；东村敏延、泽本光男、高分子论文集,46,189

(1989); M.Kuroki, T.Aida, J.Am.Chem.Soc, 109, 4737 (1987); 相田卓三、井上祥平、有机合成化学、43, 300 (1985); D.Y.Sogoh, W.R.Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473 (1987) 等中记载的公知的方法。

[0164] 在本发明的着色树脂组合物及颜料分散液中, (B) 分散剂的含有比例没有特别限定, 相对于(A) 颜料100质量份优选为0.5质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上、更进一步优选为20质量份以上、特别优选为30质量份以上, 并且优选为70质量份以下、更优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下。通过设为上述范围内, 存在分散稳定性优异、可以得到高亮度的着色性树脂组合物的倾向。

[0165] [1-3]分散助剂

[0166] 为了提高颜料的分散性、提高分散稳定性, 本发明的着色树脂组合物及颜料分散液中还可以含有作为分散助剂的颜料衍生物等。作为颜料衍生物, 可以举出: 偶氮类、酞菁类、喹吖酮类、苯并咪唑酮类、喹酞酮类、异吲哚啉酮类、异吲哚啉类、二噁嗪类、蒽醌类、阴丹士林类、二萘嵌苯类、茈酮类、二酮吡咯并吡咯类、二噁嗪类等的衍生物。作为颜料衍生物的取代基, 可以举出: 磺酸基、磺酰胺基及其季盐、苯二甲酰亚胺甲基、二烷基氨基烷基、羟基、羧基、酰胺基等, 它们可直接或隔着烷基、芳基、杂环基等键合在颜料骨架上, 优选举出磺酰胺基及其季盐、磺酸基, 更优选为磺酸基。另外, 这些取代基可以在一个颜料骨架上进行多个取代, 也可以为取代数不同的化合物的混合物。作为颜料衍生物的具体例子, 可以举出: 偶氮颜料的磺酸衍生物、酞菁颜料的磺酸衍生物、喹酞酮颜料的磺酸衍生物、异吲哚啉颜料的磺酸衍生物、蒽醌颜料的磺酸衍生物、喹吖酮颜料的磺酸衍生物、二酮吡咯并吡咯颜料的磺酸衍生物、二噁嗪类颜料的磺酸衍生物等。

[0167] 其中, 优选与绿色颜料的色相的干涉较少的颜料的衍生物, 更优选为颜料黄138的磺酸衍生物、颜料黄139的磺酸衍生物、颜料蓝15的磺酸衍生物。

[0168] 对于颜料衍生物的使用量而言, 相对于(A) 颜料100质量份, 通常为0.1质量份以上, 并且通常为30质量份以下、优选为20质量份以下、更优选为10质量份以下、进一步优选为5质量份以下。

[0169] [1-4]分散树脂

[0170] 本发明的颜料分散液可以含有选自后面叙述的粘合剂树脂中的树脂的一部分或全部。具体而言, 在后面叙述的制备颜料分散液的分散处理工序中, 通过含有前面所述的分散剂和粘合剂树脂的一部分或全部, 利用该粘合剂树脂与分散剂的协同效果, 有助于颜料的分散稳定性, 结果可以减少分散剂的添加量, 因此优选。有时将这样地在分散处理工序中使用的树脂称为分散树脂。

[0171] [1-5] (C) 溶剂

[0172] (C) 溶剂具有在本发明的着色树脂组合物及颜料分散液中使颜料、分散剂、其它成分溶解或分散, 从而调节粘度的功能。

[0173] 作为这样的(C)溶剂, 只要是能够使各成分溶解或分散的溶剂即可。

[0174] 在本发明的第1方式的着色树脂组合物、第2方式的颜料分散液中, (C)溶剂含有在1013.25hPa下的沸点为150℃以上的高沸点溶剂(以下, 仅简称为“高沸点溶剂”)。这样一来, 通过含有高沸点溶剂, 可认为再溶解性提高, 可以抑制在使用了特定的氯化溴化锌酞菁

绿色颜料时特异性地产生的、因着色树脂组合物的再溶解性而导致的在固化膜表面产生异物的情况。

[0175] 上述高沸点溶剂在1013.25hPa下的沸点(以下,只要没有特别说明,仅简称为“沸点”)通常为150℃以上、优选为170℃以上、更优选为190℃以上、进一步优选为210℃以上,并且优选为340℃以下、更优选为300℃以下、进一步优选为280℃以下。通过设为上述下限值以上,存在再溶解性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在滤色片制造工序中的VCD(减压干燥)效率提高的倾向。

[0176] 另外,上述高沸点溶剂在20℃下的蒸气压没有特别限定,优选为1Pa以上、更优选为10Pa以上、进一步优选为100Pa以上,并且优选为2000Pa以下、更优选为1000Pa以下、进一步优选为500Pa以下、特别优选为400Pa以下。通过设为上述下限值以上,存在滤色片制造工序中的VCD(减压干燥)效率提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在再溶解性提高的倾向。

[0177] 作为上述高沸点溶剂的具体例子,可以举出:乙二醇二乙酸酯(沸点:191℃)、乙二醇单正丁基醚(沸点:171℃)、丙二醇单正丁基醚(沸点:170℃)、二乙二醇二乙基醚(沸点:188℃)、二乙二醇单乙基醚(沸点:202℃)等二醇醚类、乙二醇单正丁基醚乙酸酯(沸点:192℃)、二乙二醇单乙基醚乙酸酯(沸点:217℃)、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯(沸点:247℃)、3-乙氧基丙酸乙酯(沸点:170℃)、3-甲氧基丁基乙酸酯(沸点:171℃)等二醇醚乙酸酯类、1,3-丁二醇二乙酸酯(沸点:232℃)等二醇二乙酸酯类,从着色树脂组合物的溶解性的观点考虑,优选乙酸酯类、二醇醚类,更优选二醇烷基醚乙酸酯类。

[0178] 另外,在本发明的第1方式的着色树脂组合物及第2方式的颜料分散液中,(C)溶剂优选含有在1013.25hPa下的沸点低于150℃的低沸点溶剂(以下,仅简称为“低沸点溶剂”)。这样一来,通过含有低沸点溶剂,存在滤色片制造工序中的VCD(减压干燥)效率提高的倾向。

[0179] 上述低沸点溶剂在1013.25hPa下的沸点(以下,只要没有特别说明,仅简称为“沸点”)通常低于150℃、优选为140℃以下、更优选为130℃以下、进一步优选为120℃以下,并且优选为80℃以上、更优选为90℃以上、进一步优选为100℃以上。通过设为上述上限值以下,存在滤色片制造工序中的VCD(减压干燥)效率提高的倾向,另外,通过设为上述下限值以上,存在再溶解性提高的倾向。

[0180] 作为低沸点溶剂的具体例子,可以举出:丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、2-庚酮、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸异戊酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、丙酮酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙二醇甲基醚、乙二醇乙基醚、乙二醇二乙基醚、二丁基醚、丙酮酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、甲基-3-甲氧基异丁酯、乙醇酸甲酯、丙醇酸甲酯、甲基-2-羟基异丁酯、乙酸2-甲氧基乙酯、乙二醇甲基醚乙酸酯、二丁基醚、环庚酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、1-甲氧基-2-丙醇等。

[0181] 本发明的第1方式的着色树脂组合物中,(C)溶剂的含有比例没有特别限定,优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、特别优选为75质量%以上、最优选为80质量%以上,并且优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为85质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够提高着色组合物的保存稳

定性的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够使涂布时的膜厚为一定以下的倾向。

[0182] 另外,本发明的第1方式的着色树脂组合物中,上述高沸点溶剂相对于(C)溶剂的含有比例没有特别限定,优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为2质量%以上、更进一步优选为5质量%以上、再进一步优选为8质量%以上、特别优选为15质量%以上、最优选为30质量%以上,并且优选为80质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为40质量%以下、更进一步优选为30质量%以下、特别优选为20质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够提高干燥膜在溶剂中的溶解性的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够缩短涂布后的涂膜的干燥时间的倾向。

[0183] 此外,本发明的第1方式的着色树脂组合物中,上述低沸点溶剂相对于(C)溶剂的含有比例没有特别限定,优选为20质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为60质量%以上、特别优选为80质量%以上,并且优选为99.5质量%以下、更优选为99质量%以下、进一步优选为98质量%以下、特别优选为95质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够缩短涂布后的涂膜的干燥时间的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够提高干燥膜在溶剂中的溶解性的倾向。

[0184] 而且,本发明的第2方式的颜料分散液中,(C)溶剂的含有比例没有特别限定,优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、特别优选为80质量%以上,并且优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为85质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够提高颜料分散液的保存稳定性的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够减少进入到着色组合物中的溶剂的比例的倾向。

[0185] 另外,本发明的第2方式的颜料分散液中,上述高沸点溶剂相对于(C)溶剂的含有比例没有特别限定,优选为1质量%以上、更优选为2质量%以上、进一步优选为5质量%以上、更进一步优选为10质量%以上、再进一步优选为15质量%以上、特别优选为40质量%以上、最优选为60质量%以上,并且优选为80质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为40质量%以下、特别优选为30质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够提高干燥膜在溶剂中的溶解性的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够缩短涂布后的涂膜的干燥时间的倾向。

[0186] 此外,本发明的第2方式的颜料分散液中,上述低沸点溶剂相对于(C)溶剂的含有比例没有特别限定,优选为20质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为60质量%以上、特别优选为70质量%以上,并且优选为99质量%以下、更优选为98质量%以下、进一步优选为95质量%以下、特别优选为90质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够缩短涂布后的涂膜的干燥时间的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够提高干燥膜在溶剂中的溶解性的倾向。

[0187] 另一方面,本发明的第3方式的着色树脂组合物中,溶剂可以不受特别限定地使用,例如,可以使用以下示例的溶剂。

[0188] 乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丁醚、丙二醇叔丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丁醚、甲氧基甲基戊醇、丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三丙二醇甲醚这样的二醇单烷基醚类;

- [0189] 乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚、二丙二醇二甲醚这样的二醇二烷基醚类；
- [0190] 乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单正丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、甲氧基戊基乙酸酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单正丁醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、三乙二醇单甲醚乙酸酯、三乙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯这样的二醇烷基醚乙酸酯类；
- [0191] 乙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯等二醇二乙酸酯类；
- [0192] 乙酸环己酯等乙酸烷基酯类；
- [0193] 戊基醚、丙基醚、乙醚、二丙基醚、二异丙基醚、丁基醚、二戊基醚、乙基异丁基醚、二己基醚这样的醚类；
- [0194] 丙酮、甲乙酮、甲基戊基酮、甲基异丙基酮、甲基异戊基酮、二异丙基酮、二异丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙基戊基酮、甲基丁基酮、甲基己基酮、甲基壬基酮、甲氧基甲基戊酮这样的酮类；
- [0195] 乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、甲氧基甲基戊醇、甘油、苄醇这样的一元醇或多元醇类；
- [0196] 正戊烷、正辛烷、二异丁烯、正己烷、己烯、异戊二烯、二戊烯、十二烷这样的脂肪族烃类；
- [0197] 环己烷、甲基环己烷、甲基环己烯、联二环己烷这样的脂环式烃类；
- [0198] 苯、甲苯、二甲苯、异丙苯这样的芳香族烃类；
- [0199] 甲酸戊酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸戊酯、异丁酸甲酯、乙二醇乙酸酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、异丁酸甲酯、癸酸乙酯、硬脂酸丁酯、苯甲酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、 γ -丁内酯这样的链状或环状酯类；
- [0200] 3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸这样的烷氧基羧酸类；
- [0201] 氯丁烷、氯戊烷这样的卤代烃类；
- [0202] 甲氧基甲基戊酮这样的醚酮类；
- [0203] 乙腈、苄腈这样的腈类等。
- [0204] 作为相当于上述的市售的溶剂，可以举出：矿物油精（Mineral spirit）、Varsol#2、Apco#18solvent、Apco thinner、Socal solvent No.1及No.2、Solvesso#150、Shell TS28 solvent、卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇二甲醚（diglyme）（上述均为商品名）等。这些溶剂可以单独使用一种，也可以组合2种以上使用。
- [0205] 利用光刻法形成滤色片的像素的情况下，作为溶剂，优选选择沸点为100~200℃（压力1013.25[hPa]条件下，以下，关于沸点均相同）范围的溶剂。更优选具有120~170℃的沸点的溶剂。
- [0206] 上述溶剂中，从涂布性、表面张力等的均衡性良好、组合物中的构成成分的溶解度较高方面考虑，优选二醇烷基醚乙酸酯类。
- [0207] 另外，二醇烷基醚乙酸酯类可以单独使用，也可以与其它有机溶剂组合使用。作为

组合使用的有机溶剂,特别优选的是二醇单烷基醚类。其中,从组合物中的构成成分的溶解性考虑,特别优选丙二醇单甲醚。需要说明的是,二醇单烷基醚类的极性高,如果其添加量过多,则存在颜料容易凝聚而使其后得到的着色树脂组合物的粘度上升等保存稳定性下降的倾向,因此,溶剂中的二醇单烷基醚类的比例优选为5质量%~30质量%,更优选为5质量%~20质量%。

[0208] 另外,还优选组合使用具有150°C以上沸点的溶剂。通过组合使用这样的高沸点的溶剂,虽然着色树脂组合物变得不易干燥,但具有不易因急剧的干燥而引起颜料分散液的相互关系的破坏的效果。对于高沸点溶剂的含量而言,相对于溶剂优选为3质量%~50质量%,更优选为5质量%~40质量%、特别优选为5质量%~30质量%。如果高沸点溶剂的量过少,则例如可能会因色材成分等在狭缝喷嘴前端析出、固化而引起异物缺陷,另外,如果高沸点溶剂的量过多,则组合物的干燥速度变慢,在后面叙述的滤色片制造工序中,可能会产生减压干燥工序的生产节拍(タクト)不良、预烘焙(pre-bake)的针迹这样的问题。

[0209] 需要说明的是,沸点150°C以上的溶剂可以为二醇烷基醚乙酸酯类,另外也可以是二醇烷基醚类,该情况下,也可以不另外含有沸点150°C以上的溶剂。

[0210] 利用喷墨法形成滤色片的像素的情况下,作为溶剂,沸点通常为130°C以上且300°C以下、优选150°C以上且280°C以下的溶剂是合适的。如果沸点过低,则存在所得到的涂膜的均匀性变得不良的倾向,反之,如果沸点过高,则如后面所述那样,虽然固化性树脂组合物的干燥抑制效果高,但热烧成后涂膜中存在大量残留溶剂,有时会产生品质上的不良情况、真空干燥等的干燥时间变长、生产节拍增大等不良情况。

[0211] 另外,从所得到的涂膜的均匀性的观点考虑,可以使用蒸气压通常为10mmHg以下、优选为5mmHg以下、更优选为1mmHg以下的溶剂。

[0212] 需要说明的是,在利用喷墨法制造滤色片时,从喷嘴喷出的油墨非常细,为几个~几十个pL,因此在着落到喷嘴口周边或像素阵列内之前,溶剂蒸发,油墨有浓缩、干固的倾向。为了避免这一点,优选溶剂的沸点较高,具体而言,优选含有沸点为180°C以上的溶剂,更优选含有沸点为200°C以上的溶剂,特别优选含有沸点为220°C以上的溶剂。此外,沸点为180°C以上的高沸点溶剂在颜料分散液和/或后面叙述的着色树脂组合物所含有的所有溶剂中优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上、最优选为90质量%以上。高沸点溶剂低于50质量%时,有时不能充分发挥防止液滴中的溶剂蒸发的效果。

[0213] 作为优选的高沸点溶剂,例如可以列举上述各种溶剂中的二乙二醇单正丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯、三醋精等。

[0214] 此外,为了调整颜料分散液及后面叙述的着色树脂组合物的粘度、调整固体成分的溶解度,含有部分沸点低于180°C的溶剂也是有效的。作为这样的溶剂,优选低粘度、溶解性高、且表面张力低的溶剂,优选醚类、酯类或酮类等。其中,特别优选环己酮、二丙二醇二甲醚、乙酸环己酯等。

[0215] 另一方面,如果溶剂含有醇类,则喷墨法的喷出稳定性有时变差。因此,优选醇类在所有溶剂中的含量为20质量%以下、更优选为10质量%以下、特别优选为5质量%以下。

[0216] 另外,本发明的第3方式中,溶剂在着色树脂组合物总体中所占的含量没有特别限制,其上限通常为99质量%以下、优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下。溶剂超过

上述上限值的情况下,颜料、分散剂等变得过少,有时不适合形成涂膜。另一方面,考虑到适于涂布的粘性等,溶剂含量的下限通常为70质量%以上、优选为75质量%以上、更优选为80质量%以上。

[0217] [1-6] (D) 粘合剂树脂

[0218] 本发明的着色树脂组合物含有(D)粘合剂树脂。通过含有(D)粘合剂树脂,可以兼备基于光聚合的膜固化性和基于显影液的溶解性。

[0219] 作为(D)粘合剂树脂,存在根据是采用何种方法固化而形成着色树脂组合物、优选的树脂也不同的倾向。光聚合性树脂组合物的情况下,作为粘合剂树脂,可以使用例如日本特开平7-207211号公报、日本特开平8-259876号公报、日本特开平10-300922号公报、日本特开平11-140144号公报、日本特开平11-174224号公报、日本特开2000-56118号公报、日本特开2003-233179号公报等各公报等中记载的公知的高分子化合物。优选列举以下的树脂:

[0220] [1-6-1]:对于含环氧基的(甲基)丙烯酸酯和其它的自由基聚合性单体的共聚物,在该共聚物具有的环氧基的至少一部分上加成不饱和一元酸而成的树脂、或者在由该加成反应生成的羟基的至少一部分上加成多元酸酐而得到的碱可溶性树脂

[0221] [1-6-2]主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂

[0222] [1-6-3]在上述含有羧基的树脂的羧基部分加成了含环氧基的不饱和化合物而得到的树脂

[0223] [1-6-4] (甲基)丙烯酸类树脂

[0224] [1-6-5]具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,等等。

[0225] 以下,对这些各种树脂进行说明。

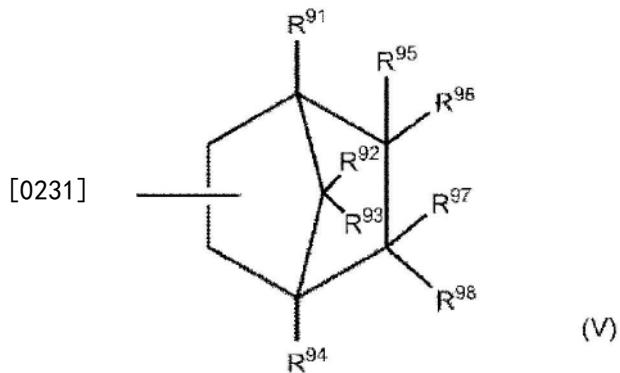
[0226] [1-6-1]对于含环氧基的(甲基)丙烯酸酯和其它的自由基聚合性单体的共聚物,在该共聚物具有的环氧基的至少一部分上加成不饱和一元酸而成的树脂、或者在由该加成反应生成的羟基的至少一部分上加成多元酸酐而得到的碱可溶性树脂

[0227] 作为特别优选的树脂的一种,可以列举“对于5~90摩尔%含环氧基的(甲基)丙烯酸酯和10~95摩尔%的其它自由基聚合性单体的共聚物,在该共聚物所具有的环氧基的10~100摩尔%上加成不饱和一元酸而成的树脂、或者在由该加成反应生成的羟基的10~100摩尔%上加成多元酸酐而得到的碱可溶性树脂”。

[0228] 作为该含环氧基的(甲基)丙烯酸酯。可以示例出例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、3,4-环氧丁基(甲基)丙烯酸酯、(3,4-环氧基环己基)甲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油醚等。其中,优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。这些含环氧基的(甲基)丙烯酸酯可以单独使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0229] 作为与上述含环氧基的(甲基)丙烯酸酯共聚的其它自由基聚合性单体,优选具有下述通式(V)所示的结构的单(甲基)丙烯酸酯。

[0230] [化学式7]



[0232] 式(V)中, R⁹¹~R⁹⁸各自独立地表示氢原子、或碳原子数1~3的烷基。需要说明的是,R⁹⁶和R⁹⁸、或R⁹⁵和R⁹⁷可以相互连结而形成环。

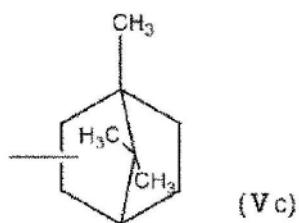
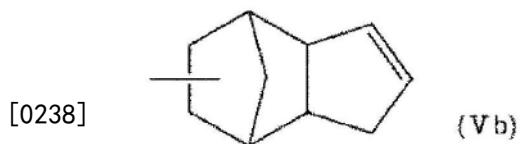
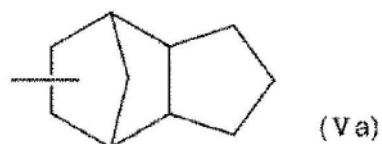
[0233] 式(V)中,R⁹⁶和R⁹⁸、或R⁹⁵和R⁹⁷连结而形成的环优选为脂肪族环,该脂肪族环饱和或不饱和均可,此外,优选碳原子数为5~6。

[0234] 其中,作为通式(V)所示的结构,优选下述式(Va)、(Vb)、或(Vc)所示的结构。

[0235] 通过在粘合剂树脂中导入上述结构,在滤色片、液晶表示元件中使用本发明的着色树脂组合物的情况下,可以使该着色树脂组合物的耐热性提高、或者使利用该着色树脂组合物而形成的像素的强度增加。

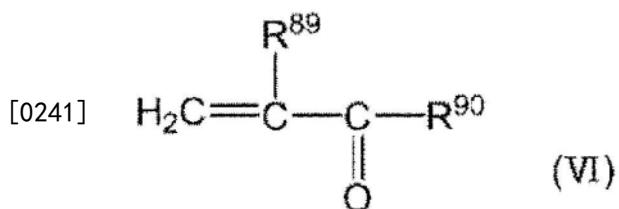
[0236] 需要说明的是,具有通式(V)所示结构的单(甲基)丙烯酸酯可以单独使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0237] [化学式8]



[0239] 作为具有上述通式(V)所示的结构的单(甲基)丙烯酸酯,可以使用具有该结构的公知的各种单(甲基)丙烯酸酯,特别优选下述通式(VI)所示的化合物。

[0240] [化学式9]



[0242] 式(VI)中,R⁸⁹表示氢原子或甲基,R⁹⁰表示上述通式(V)的结构。

[0243] 在所述含环氧基的(甲基)丙烯酸酯和其它自由基聚合性单体的共聚物中,来自具有所述通式(VI)表示的结构的单(甲基)丙烯酸酯的重复单元在来自“其它的自由基聚合性单体”的重复单元中优选含有5~90摩尔%、更优选含有10~70摩尔%、特别优选含有15~50摩尔%。

[0244] 需要说明的是,作为除具有所述通式(1)表示的结构的单(甲基)丙烯酸酯以外的“其它的自由基聚合性单体”,没有特别的限定。具体而言,可以列举例如:苯乙烯、苯乙烯的α-、邻-、间-或对-烷基、硝基、氰基、酰胺基、酯基等乙烯基芳香族类;丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等二烯类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸二环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸蒽酯、(甲基)丙烯酸蒽醌酯、(甲基)丙烯酸胡椒酯(Piperonyl methacrylate)、(甲基)丙烯酸水杨酯、(甲基)丙烯酸呋喃酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸吡喃酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯、(甲基)丙烯酸甲酚酯、(甲基)丙烯酸1,1,1-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟正丙酯、(甲基)丙烯酸全氟异丙酯、(甲基)丙烯酸三苯基甲酯、(甲基)丙烯酸枯酯、(甲基)丙烯酸3-(N,N-二甲基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二丙基酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二异丙基酰胺、(甲基)丙烯酸蒽基酰胺等(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酰苯胺、(甲基)丙烯腈、丙烯醛、氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、乙酸乙烯酯等乙烯基化合物类;柠檬酸二乙酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯等不饱和二羧酸二酯类;N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺等单酰亚胺类;N-(甲基)丙烯酰基富马酰亚胺等。

[0245] 在这些“其它的自由基聚合性单体”中,为了对着色树脂组合物赋予优异的耐热性和强度,可以使用选自苯乙烯、(甲基)丙烯酸苄酯和单马来酰亚胺中的一种以上单体。特别是,在来自“其它的自由基聚合性单体”的重复单元中,来源于苯乙烯、(甲基)丙烯酸苄酯和单马来酰亚胺中的一种以上单体的重复单元的含有率优选为1~70摩尔%、更优选为3~50摩尔%。

[0246] 需要说明的是,在所述含环氧基的(甲基)丙烯酸酯和所述其它的自由基聚合性单体的共聚反应中,可使用公知的溶液聚合法。所使用的溶剂只要是对自由基聚合没有活性

的溶剂,就没有特别限定,可以使用通常使用的有机溶剂。

[0247] 作为其溶剂,可以列举例如:乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸溶纤剂、丁基溶纤剂乙酸酯等乙二醇单烷基醚乙酸酯类;二乙二醇单甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯等二乙二醇单烷基醚乙酸酯类;丙二醇单烷基醚乙酸酯类;二丙二醇单烷基醚乙酸酯类等乙酸酯类;乙二醇二烷基醚类;甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇等二乙二醇二烷基醚类;三乙二醇二烷基醚类;丙二醇二烷基醚类;二丙二醇二烷基醚类;1,4-二𫫇烷、四氢呋喃等醚类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;苯、甲苯、二甲苯、辛烷、癸烷等烃类;石油醚、石脑油、加氢石脑油、溶剂石脑油等石油类溶剂;乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等乳酸酯类;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。这些溶剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0248] 这些溶剂的使用量相对于得到的共聚物100质量份,通常为30~1000质量份、优选为50~800质量份。溶剂的使用量在该范围外时,难以控制共聚物的分子量。

[0249] 此外,共聚反应中使用的自由基聚合引发剂只要可以引发自由基聚合反应,就没有特别的限定。可以使用通常使用的有机过氧化物催化剂或偶氮化合物催化剂。作为该有机过氧化物催化剂,可以列举公知的被分类为过氧化酮、过氧缩酮、过氧化氢、二烯丙基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯的有机过氧化物催化剂。

[0250] 作为其具体例子,可以列举:过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化二异丙基、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔己酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、过氧化(2-乙基己酸)叔己酯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己基-3,3-异丙基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化二异丙苯、二异丙苯过氧化氢、过氧化乙酰、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化异丁基、过氧化3,3,5-三甲基己酰、月桂基过氧化物(lauryl peroxide)、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷等。

[0251] 此外,作为偶氮化合物催化剂,可以列举:偶氮二异丁腈、偶氮二甲酰胺(azobiscarbonamide)等。

[0252] 其中,根据聚合温度,可以使用一种或2种以上半衰期适度的自由基聚合引发剂。自由基聚合引发剂的使用量相对于共聚反应中使用的单体的总量100质量份为0.5~20质量份、优选为1~10质量份。

[0253] 对共聚反应而言,可以将共聚反应中使用的单体和自由基聚合引发剂溶解在溶剂中,边搅拌边进行升温,也可以将添加有自由基聚合引发剂的单体滴加到进行了升温、搅拌的溶剂中来进行。此外,还可以在溶剂中添加自由基聚合引发剂,边进行升温边向其中滴加单体。反应条件可以根据目标分子量自由改变。

[0254] 本发明中,作为所述含环氧基的(甲基)丙烯酸酯和所述其它的自由基聚合性单体的共聚物,优选由5~90摩尔%来自含环氧基的(甲基)丙烯酸酯的重复单元和10~95摩尔%来自其它的自由基聚合性单体的重复单元构成,更优选由20~80摩尔%前者和80~20摩尔%后者构成,特别优选由30~70摩尔%前者和70~30摩尔%后者构成。

[0255] 含环氧基的(甲基)丙烯酸酯过少时,有时后面叙述的聚合性成分和碱可溶性成分的加成量不充分,另一方面,含环氧基的(甲基)丙烯酸酯过多、其它的自由基聚合性单体过少时,耐热性和强度可能变得不充分。

[0256] 接着,在含环氧树脂的(甲基)丙烯酸酯和其它的自由基聚合性单体的共聚物的环氧基部分,使不饱和一元酸(聚合性成分)和多元酸酐(碱可溶性成分)反应。

[0257] 作为加成在环氧基上的“不饱和一元酸”,可以使用公知的不饱和一元酸,可以列举例如:具有烯属不饱和双键的不饱和羧酸。

[0258] 作为具体例子,可以列举:(甲基)丙烯酸;丁烯酸;邻、间或对乙烯基苯甲酸; α -位被卤烷基、烷氧基、卤原子、硝基或氰基等取代的(甲基)丙烯酸等单羧酸等。其中,优选为(甲基)丙烯酸。它们可以单独使用其中的一种,也可以组合使用2种以上。

[0259] 通过加成这样的成分,可以对本发明中使用的粘合剂树脂赋予聚合性。

[0260] 这些不饱和一元酸通常被加成到所述共聚物所具有的环氧基的10~100摩尔%上、优选被加成到30~100摩尔%上、更优选被加成到50~100摩尔%上。不饱和一元酸的加成比例过少时,残留的环氧基可能会对着色树脂组合物的经时稳定性等产生不良影响。需要说明的是,作为在共聚物的环氧基上加成不饱和一元酸的方法,可以采用公知的方法。

[0261] 此外,作为被加成到在共聚物的环氧基上加成不饱和一元酸时生成的羟基上的“多元酸酐”,可以使用公知的多元酸酐。

[0262] 可以列举例如:马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、六氯降冰片烯二酸酐等二元酸酐;偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四甲酸酐、联苯四甲酸酐等三元以上酸的酸酐。其中,优选四氢邻苯二甲酸酐和/或琥珀酸酐。这些多元酸酐可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0263] 通过加成这样的成分,可以对本发明中使用的粘合剂树脂赋予碱可溶性。

[0264] 这些多元酸酐通常被加成到在所述共聚物具有的环氧基上加成不饱和一元酸时生成的羟基的10~100摩尔%上,优选被加成到生成的羟基的20~90摩尔%上,更优选被加成到生成的羟基的30~80摩尔%上。该加成比例过多时,有时显影时的残膜率降低,过少时,溶解性可能不充分。需要说明的是,作为在该羟基上加成多元酸酐的方法,可以采用公知的方法。

[0265] 此外,为了提高光灵敏度,在加成所述多元酸酐后,可以在生成的羧基的一部分上加成(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物。

[0266] 此外,为了提高显影性,可以在生成的羧基的一部分上加成不具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物。

[0267] 或着,可以加成该两者。

[0268] 作为不具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物的具体例子,可以列举:具有苯基或烷基的缩水甘油醚化合物等。作为市售品,具有例如:Nagase Kasei公司制造的商品名“Denacol(注册商标,下同)EX-111”、“Denacol EX-121”、“Denacol EX-141”、“Denacol EX-145”、“Denacol EX-146”、“Denacol EX-171”、“Denacol EX-192”等。

[0269] 此外,关于这样的树脂的结构,在例如日本特开平8-297366号公报及日本特开2001-89533号公报中有记载,已经是公知的。

[0270] 上述粘合剂树脂的用GPC测定并换算为聚苯乙烯的重均分子量(M_w)优选为3000~100000、特别优选为5000~50000。分子量低于3000时,耐热性和膜强度可能变差,超过100000时,对显影液的溶解性有不足的倾向。此外,作为分子量分布的标准,重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n)之比优选为2.0~5.0。

[0271] [1-6-2]主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂

[0272] 作为主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂,只要具有羧基就没有特别限定,通常是将含有羧基的聚合性单体进行聚合而得到。

[0273] 作为含羧基的聚合性单体,可以举出例如:(甲基)丙烯酸、马来酸、丁烯酸、衣康酸、富马酸、琥珀酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、己二酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、马来酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、六氢邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、琥珀酸2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、己二酸2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、马来酸2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、氢化苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、琥珀酸2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯、己二酸2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯、马来酸2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯、氢化苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯、苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯等乙烯基类单体;使 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯等内酯类加成到丙烯酸上而得到的单体;使琥珀酸、马来酸、邻苯二甲酸或它们的酸酐等酸或酸酐加成到(甲基)丙烯酸羟基烷基酯上而得到的单体等。这些含羧基的聚合性单体也可以使用多种。

[0274] 其中,优选的是(甲基)丙烯酸、琥珀酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯,更优选的是(甲基)丙烯酸。

[0275] 另外,主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂也可以使不具有羧基的其它聚合性单体与上述含羧基的聚合性单体共聚。

[0276] 作为其它聚合性单体,没有特别限定,可以举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯等(甲基)丙烯酸酯类;苯乙烯及其衍生物等乙烯基芳香族类;N-乙烯基吡咯烷酮等乙烯基化合物类;N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺类;聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体、聚苯乙烯大单体、聚(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯大单体、聚乙二醇大单体、聚丙二醇大单体、聚己内酯大单体等大单体类等。这些其它聚合性单体可以组合多种使用。

[0277] 特别优选的是苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺。

[0278] 主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂可以进一步具有羟基。作为含羟基的单体,可以举出例如:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯等。通过将它们与上述各种单体共聚,可以得到具有羧基及羟基的树脂。

[0279] 作为主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂,具体可以举出例如:(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、环己基马来酰亚胺等不含羟基的聚合性单体、以及(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等含羟基的单体形成的共聚物;(甲

基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯等(甲基)丙烯酸酯形成的共聚物；(甲基)丙烯酸和苯乙烯形成的共聚物；(甲基)丙烯酸和苯乙烯和 α -甲基苯乙烯形成的共聚物；(甲基)丙烯酸和环己基马来酰亚胺形成的共聚物等。

[0280] 从颜料分散性优异这点考虑，特别优选包含(甲基)丙烯酸苄酯的共聚物树脂。

[0281] 本发明中的主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂的酸值通常为30～500KOHmg/g、优选为40～350KOHmg/g、更优选为50～300KOHmg/g。

[0282] 另外，通过GPC测定并换算为聚苯乙烯的重均分子量通常为2000～80000、优选为3000～50000、更优选为4000～30000。重均分子量过小时，存在着色树脂组合物的稳定性差的倾向，重均分子量过大时，在用于后面叙述的滤色片、液晶显示装置的情况下，存在对显影液的溶解性变差的倾向。

[0283] [1-6-3]在[1-6-2]所记载的树脂的羧基部分加成有含环氧基的不饱和化合物而得到的树脂

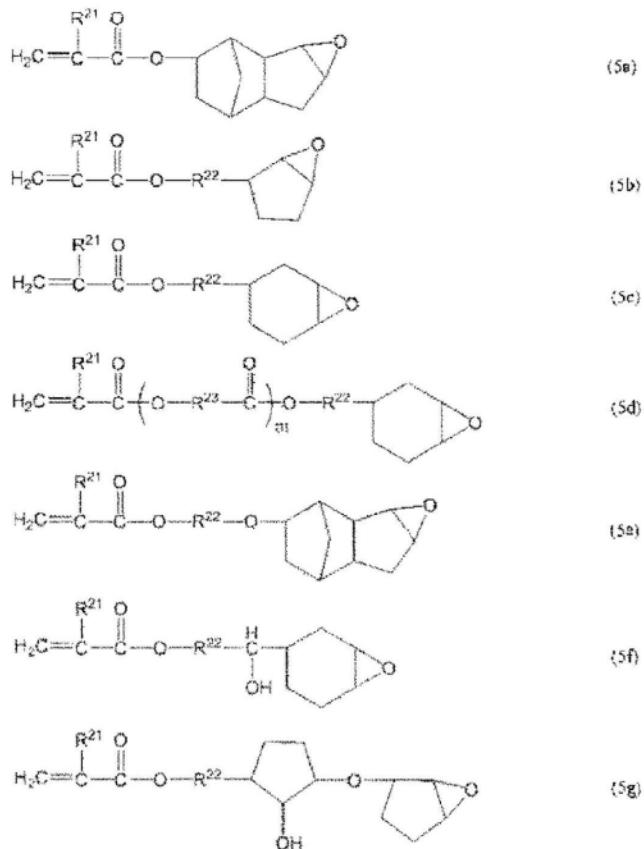
[0284] 还特别优选在上述的主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂的羧基部分加成有含环氧基的不饱和化合物而得到的树脂。

[0285] 作为含环氧基的不饱和化合物，只要是分子内具有烯属不饱和基团及环氧基的化合物即可，没有特别限定。

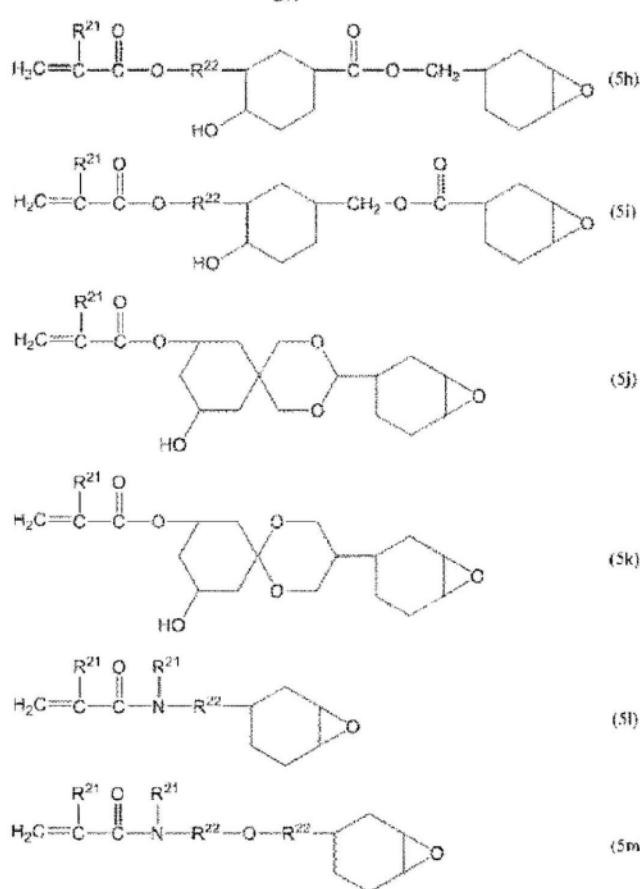
[0286] 可以举出例如：(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚、缩水甘油基- α -乙基丙烯酸酯、丁烯酰基缩水甘油基醚、(异)丁烯酸缩水甘油基醚、N-(3,5-二甲基-4-缩水甘油基)苄基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油基醚等含环氧基的非环状不饱和化合物，但从耐热性、后面叙述的颜料分散性的观点考虑，优选含环氧基的脂环式不饱和化合物。

[0287] 在此，作为含环氧基的脂环式不饱和化合物，其脂环式环氧基可以举出例如：2,3-环氧环戊基、3,4-环氧环己基、7,8-环氧(三环[5.2.1.0]癸-2-基)基等。另外，作为烯属不饱和基团，优选来源于(甲基)丙烯酰基的烯属不饱和基团，作为优选的含环氧基的脂环式不饱和化合物，可以举出下述通式(5a)～(5m)所示的化合物。

[0288] [化学式10]



[0289]



[0290] 式 (5a) ~ (5m) 中, R^{21} 表示氢原子或甲基、 R^{22} 表示亚烷基、 R^{23} 表示 2 价的烃基, m 为 1 ~ 10 的整数。需要说明的是, 式中所具有的 2 个 R^{21} 、 R^{22} 可以相同也可以不同。

[0291] 通式(5a)～(5m)中, R²²的亚烷基优选碳原子数为1～10的亚烷基。具体来说, 可以示例出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等, 优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基。另外, 作为R²³的烃基, 优选碳原子数为1～10的烃基, 可以举出亚烷基、亚苯基等。

[0292] 这些含环氧基的脂环式不饱和化合物可以单独使用一种, 也可以组合2种以上使用。

[0293] 其中, 优选通式(5c)所示的化合物, 特别优选(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯。

[0294] 可以使用公知的方法在上述[1-6-2]所记载的树脂的羧基部分加成上述含环氧基的不饱和化合物。例如, 在三乙胺、苯基甲基胺等叔胺; 十二烷基三甲基氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丁基氯化铵、苯基三乙基氯化铵等季铵盐; 吡啶、三苯基膦等催化剂的存在下, 使含羧基的树脂和含环氧基的不饱和化合物在有机溶剂中于反应温度50～150℃下反应几小时～几十小时, 由此可以在树脂的羧基上导入含环氧基的不饱和化合物。

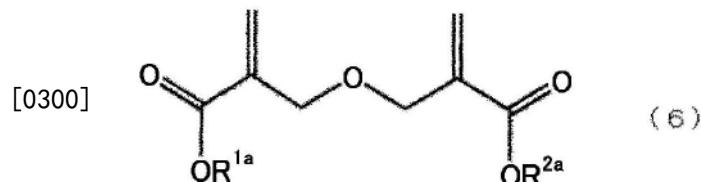
[0295] 导入了含环氧基的不饱和化合物的含羧基的树脂的酸值通常为10～200KOHmg/g、优选为20～150KOHmg/g、更优选为30～150KOHmg/g。

[0296] 另外, 通过GPC测定并换算为聚苯乙烯的重均分子量通常为2000～100000、优选为4000～50000、更优选为5000～30000。

[0297] [1-6-4] (甲基)丙烯酸类树脂

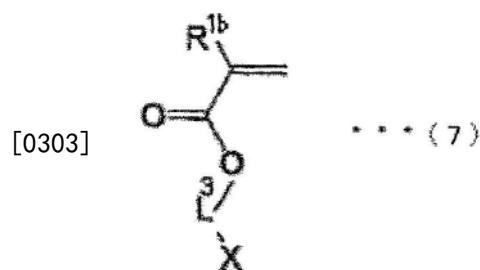
[0298] 作为(甲基)丙烯酸类树脂, 是指以(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯作为单体成分, 使它们聚合而成的聚合物。作为优选的(甲基)丙烯酸类树脂, 可以举出例如: 将包含(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸苄酯的单体成分聚合而成的聚合物、以及以下述通式(6)和/或(7)所示的化合物为必须成分的单体成分聚合而成的聚合物。

[0299] [化学式11]



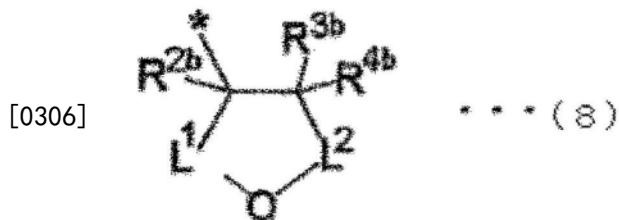
[0301] 式(6)中, R^{1a}及R^{2a}各自独立地表示氢原子或任选具有取代基的碳原子数1～25的烃基。

[0302] [化学式12]



[0304] 式(7)中, R^{1b}表示氢原子或任选具有取代基的烷基, L³表示2价的连结基团或直接键, X表示下述式(8)所示的基团或任选被取代的金刚烷基。L³可以与下述式(8)中的R^{3b}或R^{4b}键合而形成环。

[0305] [化学式13]



[0307] 式(8)中, R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}各自独立地表示氢原子、羟基、卤原子、氨基或有机基团,L¹、L²表示2价的连结基团,*表示键合位置,L¹、L²及上述式(7)中的L³中的2个以上可以互相键合而形成环。

[0308] [1-6-4a]包含(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸苄酯的单体成分聚合而成的聚合物

[0309] 从与颜料的亲和性高这点考虑,优选使用包含(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸苄酯的单体成分聚合而成的聚合物。

[0310] 单体成分中的上述(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸苄酯的比例没有特别限制,全部单体成分中的(甲基)丙烯酸通常为10~90质量%,优选为15~80质量%,更优选为20~70质量%。另外,(甲基)丙烯酸苄酯在全部单体成分中通常为5~90质量%,优选为15~80质量%,更优选为20~70质量%。如果(甲基)丙烯酸的量过多,则在显影时,涂膜表面容易变粗糙,如果(甲基)丙烯酸的量过少,则有时无法显影。另外,(甲基)丙烯酸苄酯的量过多或过少,都存在分散变得困难的倾向。

[0311] [1-6-4b]以通式(6)和/或(7)所示的化合物为必须成分的单体成分聚合而成的聚合物

[0312] 首先,对通式(6)的化合物进行说明。

[0313] 在通式(6)所示的醚二聚物中,作为R^{1a}及R^{2a}所示的任选具有取代基的碳原子数1~25的烃基,没有特别限制,可以举出例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、叔戊基、硬脂基、月桂基、2-乙基己基等直链状或支链状的烷基;苯基等芳基;环己基、叔丁基环己基、二环戊二烯基、三环癸基、异冰片基、金刚烷基、2-甲基-2-金刚烷基等脂环式基团;1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基等被烷氧基取代的烷基;被苄基等芳基取代的烷基;等等。这些当中,从耐热性这点考虑,特别优选甲基、乙基、环己基、苄基等这样的在酸、热作用下不易离去的伯碳或仲碳的取代基。需要说明的是,R^{1a}及R^{2a}可以为同种取代基,也可以为不同的取代基。

[0314] 作为上述醚二聚物的具体例子,可以举出例如:二甲基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二乙基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二正丙基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二异丙基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二正丁基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二叔丁基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二硬脂基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二月桂基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(2-乙基己基)-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(1-甲氧基乙基)-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(1-乙氧基乙基)-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二苄基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二苯基-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(叔丁基环己基)-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(二环戊二烯基)-2,2'-[氨基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯。

基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(三环癸基)-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(异冰片基)-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二金刚烷基-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(2-甲基-2-金刚烷基)-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯等。

[0315] 其中,特别优选二甲基-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二乙基-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二环己基-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二苄基-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯。这些醚二聚物可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0316] 得到上述丙烯酸类树脂时单体成分中的所述醚二聚物的比例没有特别的限定,在总的单体成分中,通常为2~60重量%、优选为5~55重量%、更优选为5~50重量%。如果醚二聚物的量过多,则在聚合时,难以获得低分子量的树脂,或者有时容易凝胶化,另一方面,醚二聚物的量过少时,透明性和耐热性等涂膜性能有时不充分。

[0317] 接着,对通式(7)的化合物进行说明。

[0318] 通式(7)中, R^{1b} 优选表示氢原子、碳原子数1~5的烷基,更优选为氢原子、甲基。

[0319] 另外,通式(8)中,作为 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} 的有机基团,可以分别独立地举出例如烷基、环烷基、链烯基、环烯基、烷氧基、烷硫基、酰基、羧基或酰氧基等,优选为碳原子数1~18的烷基、碳原子数3~18的环烷基、碳原子数2~18的链烯基、碳原子数3~18的环烯基、碳原子数1~15的烷氧基、碳原子数1~15的烷硫基、碳原子数1~15的酰基、碳原子数1的羧基、或碳原子数1~15的酰氧基,更优选为碳原子数1~10的烷基、或碳原子数3~15的环烷基。

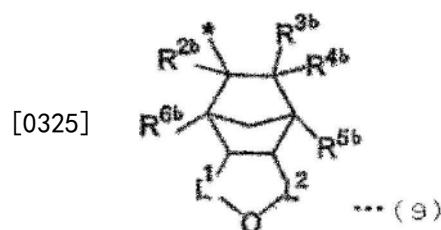
[0320] 作为 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} 中优选的取代基,为氢原子、羟基、碳原子数1~10的烷基。

[0321] L^1 、 L^2 只要为2价的连结基团、 L^3 只要为2价的连结基团或直接键即可,没有特别限定,但优选至少 L^1 或 L^2 中的任一个为碳原子数1以上的连结基团。另外,优选 L^1 、 L^2 、 L^3 各自独立地为直接键、碳原子数1~15的亚烷基、-0-、-S-、-C(=O)-、碳原子数1~15的亚烯基、亚苯基,或它们的组合。

[0322] 作为 L^1 、 L^2 、 L^3 的优选组合, L^3 为直接键、碳原子数1~5的亚烷基,或者为与 R^{3b} 或 R^{4b} 键合而形成的环, L^1 、 L^2 为碳原子数1~5的亚烷基。

[0323] 另外,作为通式(8)的优选物质,可以举出下述通式(9)所示的化合物。

[0324] [化学式14]



[0326] 式(9)中, R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} 、 L^1 、 L^2 及*与式(8)中同义, R^{5b} 、 R^{6b} 各自独立地表示氢原子、羟基、卤原子、氨基或有机基团。

[0327] 通式(9)中,作为 R^{5b} 、 R^{6b} 的有机基团,可以各自独立地举出例如烷基、环烷基、链烯基、环烯基、烷氧基、烷硫基、酰基、羧基或酰氧基等,优选为碳原子数1~18的烷基、碳原子数3~18的环烷基、碳原子数2~18的链烯基、碳原子数3~18的环烯基、碳原子数1~15的烷氧基、碳原子数1~15的烷硫基、碳原子数1~15的酰基、碳原子数1的羧基、或碳原子数1~15的酰氧基,更优选为碳原子数1~10的烷基、或碳原子数3~15的环烷基。

[0328] R^{5b} 、 R^{6b} 中优选的取代基为氢原子、羟基、碳原子数1~10的烷基。

[0329] 另外, R^{1b} 的烷基、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} 的各有机基团、 L^1 、 L^2 、 L^3 的2价的连结基团、X的金刚烷基可以各自独立地具有取代基, 具体可以举出以下的取代基。

[0330] 卤原子; 羟基; 硝基; 氰基; 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、叔戊基、正己基、正庚基、正辛基、叔辛基等碳原子数1~18的直链或支链的烷基; 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、金刚烷基等碳原子数3~18的环烷基; 乙烯基、丙烯基、己烯基等碳原子数2~18的直链或支链的链烯基; 环戊烯基、环己烯基等碳原子数3~18的环烯基; 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、叔戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、叔辛氧基等碳原子数1~18的直链或支链的烷氧基; 甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、叔戊硫基、正己硫基、正庚硫基、正辛硫基、叔辛硫基等碳原子数1~18的直链或支链的烷硫基; 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等碳原子数6~18的芳基; 芳基、苯乙基等碳原子数7~18的芳烷基; 乙烯氧基、丙烯氧基、己烯氧基等碳原子数2~18的直链或支链的烯氧基; 乙烯硫基、丙烯硫基、己烯硫基等碳原子数2~18的直链或支链的烯硫基; $-COR^{17}$ 表示的酰基; 羧基; $-OCOR^{18}$ 表示的酰氧基; $-NR^{19}R^{20}$ 表示的氨基; $-NHCOR^{21}$ 表示的酰基氨基; $-NHCOR^{22}$ 表示的氨基甲酸酯基; $-CONR^{23}R^{24}$ 表示的氨基甲酰基; $-COOR^{25}$ 表示的羧酸酯基; $-SO_3NR^{26}R^{27}$ 表示的氨磺酰基; $-SO_3R^{28}$ 表示的磺酸酯基; 2-噻吩基、2-吡啶基、呋喃基、噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、吗啉基、吡咯烷基、二氧化四氢噻吩基等饱和或不饱和芳香族杂环基; 三甲基甲硅烷基等三烷基甲硅烷基等。

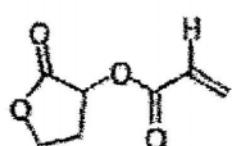
[0331] 需要说明的是, $R^{17} \sim R^{28}$ 分别表示氢原子、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的芳基、或任选具有取代基的芳烷基。

[0332] 另外, 上述取代基的位置关系没有特别限定, 在具有多个取代基的情况下, 其可以相同也可以不同。

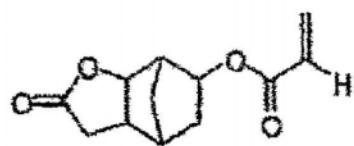
[0333] 作为通式(7)所示的化合物的具体例子, 可以列举如下。

[0334] [化学式15]

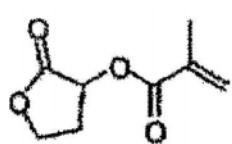
M-1



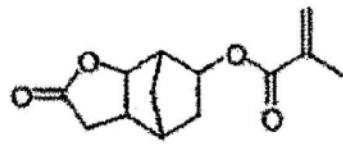
M-7



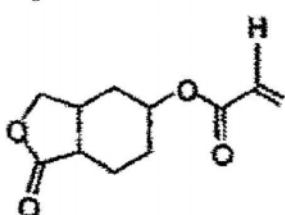
M-2



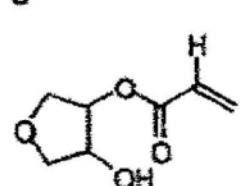
M-8



M-3

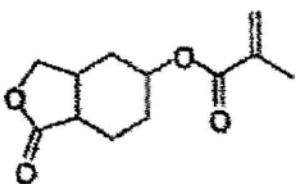


M-9

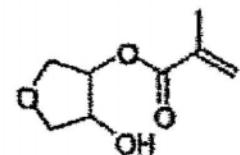


[0335]

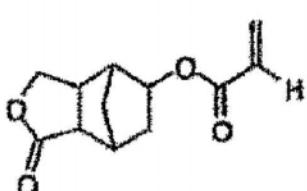
M-4



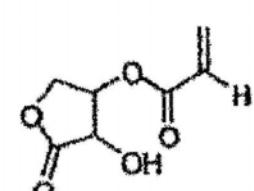
M-10



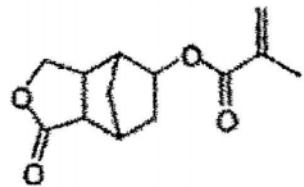
M-5



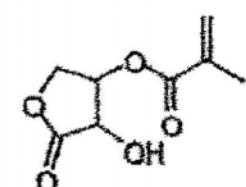
M-11



M-6



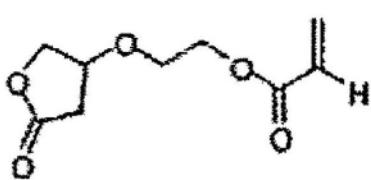
M-12



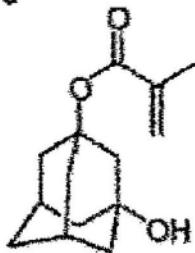
[0336]

[化学式16]

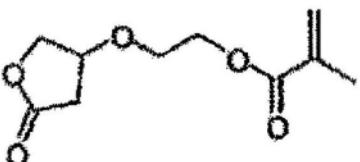
M-13



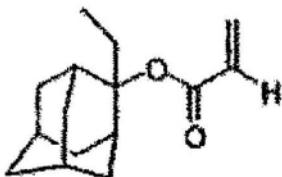
M-18



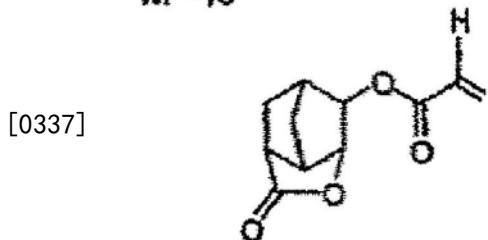
M-14



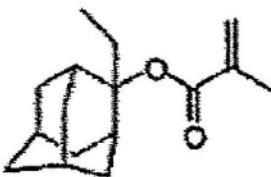
M-19



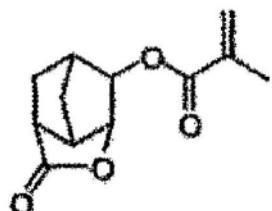
M-15



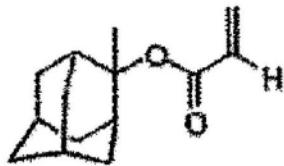
M-20



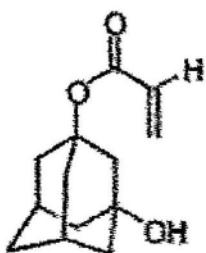
M-16



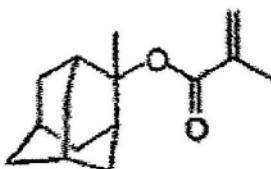
M-21



M-17



M-22



[0338] 构成本发明的[1-6-4b]的聚合物的单体成分中,通式(7)的比例没有特别限制,通常在全部单体成分中为0.5~60质量%、优选为1~55质量%、更优选为5~50质量%。如果通式(7)的比例过多,则在作为分散剂使用时,存在分散液的分散稳定性降低的情况,另一方面,如果通式(7)的比例过少,则存在版面蹭脏适应性降低的情况。

[0339] 本发明中的[1-6-4]的(甲基)丙烯酸类树脂包括[1-6-4a]及[1-6-4b]所述的聚合物在内均优选具有酸基。通过具有酸基,所得到的着色树脂组合物可以成为:能够通过酸基

与环氧基反应而形成酯键的交联反应(以下,简称为酸-环氧固化)而固化的着色树脂组合物、或者能够用碱显影液将未固化部显影的组合物。作为上述酸基,没有特别限制,可以举出例如羧基、酚羟基、酸酐基等。这些酸基可以是一种,也可以是2种以上。

[0340] 可以使用例如具有酸基的单体和/或“能够在聚合后赋予酸基的单体”(以下有时简称为“用于导入酸基的单体”)作为单体成分来对(甲基)丙烯酸类树脂导入酸基。需要说明的是,使用“能够在聚合后赋予酸基的单体”作为单体成分的情况下,在聚合后,需要后面叙述那样的用于赋予酸基的处理。

[0341] 作为上述具有酸基的单体,可以举出例如:(甲基)丙烯酸、衣康酸等具有羧基的单体;N-羟基苯基马来酰亚胺等具有酚羟基的单体;马来酸酐、衣康酸酐等具有酸酐基的单体等,这些当中,特别优选(甲基)丙烯酸。

[0342] 作为上述能够在聚合后赋予酸基的单体,可以举出例如:2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯等具有羟基的单体;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的单体;2-异氰酸酯基乙基(甲基)丙烯酸酯等具有异氰酸酯基的单体等。

[0343] 这些用于导入酸基的单体可以仅为一种,也可以为2种以上。

[0344] 获得(甲基)丙烯酸类树脂时的单体成分也包含上述用于导入酸基的单体的情况下,其含有比例没有特别限制,通常在全部单体成分中为5~70质量%、优选为10~60质量%。

[0345] 另外,[1-6-4](甲基)丙烯酸类树脂也可以具有自由基聚合性双键。

[0346] 为了对上述(甲基)丙烯酸类树脂导入自由基聚合性双键,例如可以在将“能够在聚合后赋予自由基聚合性双键的单体”(以下有时也称为“用于导入自由基聚合性双键的单体”)作为单体成分进行聚合后,进行如后面所述那样的用于赋予自由基聚合性双键的处理。

[0347] 作为能够在聚合后赋予自由基聚合性双键的单体,可以举出例如:(甲基)丙烯酸、衣康酸等具有羧基的单体;马来酸酐、衣康酸酐等具有酸酐基的单体;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、邻-(或间-、或对-)乙烯基苄基缩水甘油基醚等具有环氧基的单体等。这些用于导入自由基聚合性双键的单体可以仅为一种,也可以为2种以上。

[0348] 获得[1-6-4]的(甲基)丙烯酸类树脂时的单体成分也包含上述用于导入自由基聚合性双键的单体的情况下,其含有比例没有特别限制,通常在全部单体成分中为5~70质量%、优选为10~60质量%。

[0349] 本发明的(甲基)丙烯酸类树脂为[1-6-4a]项中所说明的以上述通式(6)的化合物为必须的单体成分的聚合物的情况下,优选具有环氧基。

[0350] 为了导入环氧基,例如可以将具有环氧基的单体(以下有时也称为“用于导入环氧基的单体”)作为单体成分进行聚合。

[0351] 作为上述具有环氧基的单体,可以举出例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、邻-(或间-、或对-)乙烯基苄基缩水甘油基醚等。这些用于导入环氧基的单体可以仅为一种,也可以为2种以上。

[0352] 获得[1-6-4]的(甲基)丙烯酸类树脂时的单体成分也包含上述用于导入环氧基的单体的情况下,其含有比例没有特别限制,通常在全部单体成分中为5~70质量%、优选为

10~60质量%。

[0353] 获得[1-6-4]的(甲基)丙烯酸类树脂时的单体成分除了上述必须的单体成分以外,还可以根据需要而含有其它能够共聚的单体。

[0354] 作为其它能够共聚的单体,可以举出例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸甲基2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等(甲基)丙烯酸酯类;苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物;N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺类;丁二烯、异戊二烯等丁二烯或取代丁二烯化合物;乙烯、丙烯、氯乙烯、丙烯腈等乙烯或取代乙烯化合物;乙酸乙烯酯等乙烯基酯类等。

[0355] 这些当中,从透明性良好、且不易损害耐热性方面考虑,优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯。这些能够共聚的其它单体可以仅使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0356] 另外,特别是将(甲基)丙烯酸类树脂的一部分或全部如后面所述那样作为分散剂使用的情况下,优选使用(甲基)丙烯酸苄酯,其含量通常在全部单体成分中为1~70质量%、优选为5~60质量%。

[0357] 获得上述(甲基)丙烯酸类树脂时的单体成分也包含上述能够共聚的其它单体的情况下,其含有比例没有特别限制,优选为95质量%以下、更优选为85质量%以下。

[0358] 接着,对于[1-6-4]的(甲基)丙烯酸类树脂的制造方法(聚合方法)进行说明。

[0359] 上述单体成分的聚合方法没有特别限制,可以采用以往公知的各种方法,特别优选采用溶液聚合法。需要说明的是,聚合温度及聚合浓度(聚合浓度=[单体成分的总质量/(单体成分的总质量+溶剂质量)]×100)根据所使用的单体成分的种类、比率、目标聚合物的分子量而不同。关于聚合温度,优选为40~150℃、更优选聚合温度为60~130℃。另外,关于聚合浓度,优选聚合浓度为5~50质量%、更优选为10~40质量%。

[0360] 另外,聚合时使用溶剂的情况下,只要使用通常的自由基聚合反应所使用的溶剂即可。具体可以举出例如:四氢呋喃、二𫫇烷、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯等酯类;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚等醇类;甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香烃类;氯仿;二甲亚砜等。这些溶剂可以仅使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0361] 对上述单体成分进行聚合时,可以根据需要使用聚合引发剂。聚合引发剂没有特别限制,可以举出例如:过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、过氧化二叔丁基、过氧化二月桂酰、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化-2-乙基己酸叔己酯等有机过氧化物;2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷甲腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸甲酯)等偶氮化合物。这些聚合引发剂可以仅使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0362] 需要说明的是,引发剂的使用量可以根据所使用的单体的组合、反应条件、目标聚合物的分子量等适宜设定,没有特别限定,从能够得到重均分子量为几千~几万的聚合物且不发生凝胶化这点考虑,通常相对于全部单体成分为0.1~15质量%、更优选为0.5~10

质量%。

[0363] 另外,为了调整分子量,可以添加链转移剂。作为链转移剂,可以举出例如:正十二硫醇、巯基乙酸、巯基乙酸甲酯等硫醇类链转移剂; α -甲基苯乙烯二聚物等,优选链转移效果好、可以减少残留单体、并且容易获得的正十二硫醇、巯基乙酸。使用链转移剂时,其使用量根据所使用的单体的组合、反应条件、目标聚合物的分子量等进行适宜设定即可,没有特别的限定,从能够得到重均分子量为几千~几万的聚合物且不发生凝胶化这点考虑,通常相对于全部单体成分为0.1~15质量%、更优选为0.5~10质量%。

[0364] 需要说明的是,使用通式(6)的化合物作为必须的单体成分的情况下,在上述聚合反应中,可认为醚二聚物的环化反应同时进行,但此时的醚二聚物的环化率不必一定为100摩尔%。

[0365] 获得上述丙烯酸类树脂时,通过使用上述能够赋予酸基的单体作为单体成分来导入酸基的情况下,需要在聚合后进行用于赋予酸基的处理。该处理根据所使用的单体的种类而不同,例如,使用了2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯这样的具有羟基的单体的情况下,使琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、马来酸酐等酸酐加成即可。使用了(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的单体的情况下,可以使N-甲基氨基苯甲酸、N-甲基氨基苯酚等具有氨基和酸基的化合物加成、或者首先使(甲基)丙烯酸这样的酸进行加成,结果生成羟基,再使琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、马来酸酐等酸酐加成到上述羟基上。使用了2-异氰酸酯基乙基(甲基)丙烯酸酯等具有异氰酸酯基的单体的情况下,例如可以使2-羟基丁酸等具有羟基和酸基的化合物加成。

[0366] 获得上述[1-6-4]的(甲基)丙烯酸类树脂时,通过使用前面叙述的能够赋予自由基聚合性双键的单体作为单体成分来导入自由基聚合性双键的情况下,需要在聚合后进行用于赋予自由基聚合性双键的处理。

[0367] 该处理根据所使用的单体的种类而不同,例如,使用了(甲基)丙烯酸、衣康酸等具有羧基的单体的情况下,可以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、邻-(或间-、或对-)乙烯基苄基缩水甘油基醚等具有环氧基和自由基聚合性双键的化合物加成。使用了马来酸酐、衣康酸酐等具有酸酐基的单体的情况下,可以使(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等具有羟基和自由基聚合性双键的化合物加成。使用了(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、邻-(或间-、或对-)乙烯基苄基缩水甘油基醚等具有环氧基的单体的情况下,可以使(甲基)丙烯酸等具有酸基和自由基聚合性双键的化合物加成。

[0368] 上述[1-6-4]的(甲基)丙烯酸类树脂的重均分子量没有特别限制,优选通过GPC测定并换算为聚苯乙烯的重均分子量为2000~200000、更优选为4000~100000。重均分子量超过200000的情况下,粘度变得过高,有时难以形成涂膜,另一方面,重均分子量低于2000时,存在难以表现出足够的耐热性的倾向。

[0369] 上述(甲基)丙烯酸类树脂具有酸基的情况下,优选的酸值为30~500mg KOH/g、更优选为50~400mg KOH/g。酸值低于30mg KOH/g的情况下,有时难以适用于碱显影,酸值超过500mg KOH/g的情况下,粘度变得过高,存在难以形成涂膜的倾向。

[0370] 需要说明的是,上述(甲基)丙烯酸类树脂成分中,通式(6)表示的化合物为必须的单体成分的聚合物其本身是公知的化合物,可以举出例如日本特开2004-300203号公报及

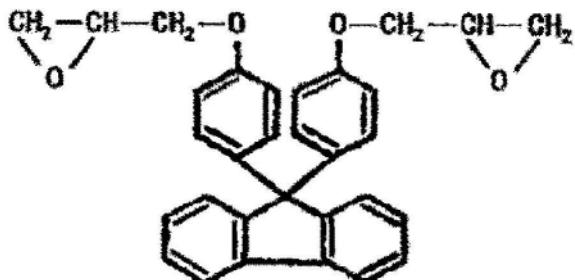
日本特开2004-300204号公报中记载的化合物。

[0371] [1-6-5]具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂

[0372] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂如下合成:使 α,β -不饱和单羧酸或酯部分具有羧基的 α , β -不饱和单羧酸酯与环氧树脂加成,并进一步与多元酸酐反应。上述反应生成物在化学结构上实质上不具有环氧基、且并不限于“(甲基)丙烯酸酯”,由于环氧树脂为原料、且“(甲基)丙烯酸酯”为代表例,因此按照习惯而这样地进行了命名。

[0373] 作为原料的环氧树脂,可以优选使用例如双酚A型环氧树脂(例如三菱化学株式会社制造的“Epikote(注册商标、以下相同)828”、“Epikote1001”、“Epikote1002”、“Epikote1004”等)、通过双酚A型环氧树脂的醇羟基与表氯醇反应而得到的环氧化物(例如日本化药株式会社制造的“NER-1302”(环氧当量323、软化点76°C))、双酚F型树脂(例如三菱化学株式会社制造的“Epikote 807”、“EP-4001”、“EP-4002”、“EP-4004等”)、通过双酚F型环氧树脂的醇羟基与表氯醇反应而得到的环氧树脂(例如日本化药株式会社制造的“NER-7406”(环氧当量350、软化点66°C))、双酚S型环氧树脂、联苯缩水甘油醚(例如三菱化学株式会社制造的“YX-4000”)、苯酚酚醛清漆型环氧树脂(例如日本化药株式会社制造的“EPPN-201”、三菱化学株式会社制造的“EP-152”、“EP-154”、Dow chemical公司制造的“DEN-438”)、(邻、间、对-)甲酚酚醛清漆型环氧树脂(例如日本化药株式会社制造的“EOCN(注册商标,以下相同)-102S”、“EOCN-1020”、“EOCN-104S”)、异氰尿酸三缩水甘油酯(例如日产化学株式会社制造的“TEPIC(注册商标)”)、三酚基甲烷型环氧树脂(例如日本化药株式会社制造的“EPPN(注册商标,以下相同)-501”、“EPN-502”、“EPPN-503”)、芳环氧树脂(例如新日铁化学株式会社制造的Cardo型环氧树脂“ESF-300”)、脂环式环氧树脂(大赛璐化学工业株式会社制造的“Celloxide(注册商标,以下相同)2021P”、“Celloxide EHPE”)、将二环戊二烯与苯酚的反应而生成的酚醛树脂进行缩水甘油化而得到的二环戊二烯型环氧树脂(例如日本化药株式会社制造的“XD-1000”、大日本油墨株式会社制造的“EXA-7200”、日本化药株式会社制造的“NC-3000”、“NC-7300”)、以及下述结构式所示的环氧树脂(参照日本特开平4-355450号公报)等。

[0374] [化学式17]



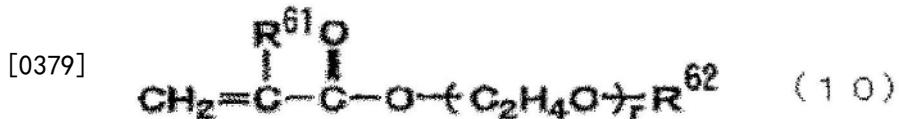
[0375]

[0376] 这些环氧树脂可以单独使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0377] 作为环氧树脂的其它例子,可以举出共聚型环氧树脂。作为共聚型环氧树脂,可以举出例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酰甲基环己烯氧化物、乙烯基环己烯氧化物等(以下称为“共聚型环氧树脂的第1成分”)与它们之外的含烯属不饱和基团的单官能化合物(以下称为“共聚型环氧树脂的第2成分”),例如选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸、苯乙烯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、 α -甲基苯乙烯、甘油单(甲基)丙烯酸

酯、下述通式(10)表示的化合物中的一种或2种以上反应而得到的共聚物。

[0378] [化学式18]



[0380] 式(10)中, R^{61} 表示氢原子或乙基、 R^{62} 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,r为2~10的整数。作为通式(10)的化合物,可以举出例如:二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯;甲氧基二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基四乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0381] 上述共聚型环氧树脂的分子量优选约1000~200000。另外,对于上述共聚型环氧树脂的第1成分的使用量而言,相对于上述共聚型环氧树脂的第2成分优选为10质量%以上、特别优选为20质量%以上,且优选为70质量%以下、特别优选为50质量%以下。

[0382] 作为这样的共聚型环氧树脂,具体可以示例出日油株式会社制造的“CP-15”、“CP-30”、“CP-50”、“CP-20SA”、“CP-510SA”、“CP-50S”、“CP-50M”、“CP-20MA”等。

[0383] 原料环氧树脂的分子量以通过GPC测定并换算为聚苯乙烯的重均分子量计通常为200~20万、优选为300~100000的范围。重均分子量低于上述范围时,多数情况下会在被膜形成性方面产生问题,反之,超过上述范围的树脂有时会在 α,β -不饱和单羧酸的加成反应时容易引起凝胶化,从而制造变得困难。

[0384] 作为 α,β -不饱和单羧酸,可以举出衣康酸、丁烯酸、肉桂酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等,优选为丙烯酸及甲基丙烯酸,特别优选反应性优异的丙烯酸。

[0385] 作为酯部分具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯,可以举出:丙烯酸-2-琥珀酰氧基乙酯、丙烯酸-2-马来酰氧基乙酯、丙烯酸-2-邻苯二甲酰氧基乙酯、丙烯酸-2-六氢邻苯二甲酰氧基乙酯、甲基丙烯酸-2-琥珀酰氧基乙酯、甲基丙烯酸-2-马来酰氧基乙酯、甲基丙烯酸-2-邻苯二甲酰氧基乙酯、甲基丙烯酸-2-六氢邻苯二甲酰氧基乙酯、丁烯酸-2-琥珀酰氧基乙酯等,优选丙烯酸-2-马来酰氧基乙酯及丙烯酸-2-邻苯二甲酰氧基乙酯,特别优选丙烯酸-2-马来酰氧基乙酯。这些酯部分具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯可以单独使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0386] α,β -不饱和单羧酸或其酯与环氧树脂的加成反应可以使用公知的方法,例如可以通过在酯化催化剂存在下、于50~150℃的温度下反应来实施。作为酯化催化剂,可以使用三乙胺、三甲胺、苄基二甲基胺、苄基二乙基胺等叔胺;四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵等季铵盐等。

[0387] 对于 α,β -不饱和单羧酸或其酯的使用量而言,相对于原料环氧树脂的环氧基1当量,优选为0.5~1.2当量的范围、更优选为0.7~1.1当量的范围。 α,β -不饱和单羧酸或其酯的使用量过少时,不饱和基团的导入量不足,接下来的与多元酸酐的反应也变得不充分。另外,残留大量的环氧基是不利的。另一方面,该使用量过多时, α,β -不饱和单羧酸或其酯以未反应物的形式残留下来。任何一种情况下都确认到固化特性变差的倾向。

[0388] 作为在加成了 α,β -不饱和羧酸或其酯的环氧树脂上进一步加成的多元酸酐,可以举出:马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸

酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氯降冰片烯二酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、联苯四羧酸二酐等。优选马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、联苯四羧酸二酐，特别优选的化合物为四氢邻苯二甲酸酐及联苯四羧酸二酐。这些多元酸酐可以单独使用一种，也可以组合2种以上使用。

[0389] 关于多元酸酐的加成反应，可以使用公知的方法，可以通过在与 α,β -不饱和单羧酸或其酯的加成反应同样的条件下使其继续反应来实施。

[0390] 多元酸酐的加成量优选使生成的环氧丙烯酸酯树脂的酸值为10~150mgKOH/g范围这样的量，特别优选为20~140mgKOH/g的范围。如果树脂的酸值过小，则碱显影性变差，另外，如果树脂的酸值过大，则确认到存在固化性能变差的倾向。

[0391] 此外，作为具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂，可以举出例如：日本特开平6-49174号公报中记载的含有萘的树脂；日本特开2003-89716号公报、日本特开2003-165830号公报、日本特开2005-325331号公报、日本特开2001-354735号公报中记载的含有芴的树脂；日本特开2005-126674号公报、日本特开2005-55814号公报、日本特开2004-295084号公报等中记载的树脂。

[0392] 另外，也可以使用市售的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂，作为市售品，可以举出例如大赛璐株式会社制造的“ACA-200M”等。

[0393] 另外，作为粘合剂树脂，也可以使用例如日本特开2005-154708号公报等中记载的丙烯酸类的粘合剂。

[0394] 上述的各种粘合剂树脂中，特别优选的是[1-6-1]的“对于含环氧基的(甲基)丙烯酸酯和其它的自由基聚合性单体的共聚物，在该共聚物具有的环氧基的至少一部分上加成不饱和一元酸而成的树脂、或者在由该加成反应生成的羟基的至少一部分上加成多元酸酐而得到的碱可溶性树脂”。

[0395] 作为本发明中的粘合剂树脂，可以单独使用前面所述的各种粘合剂树脂中的一种，也可以组合2种以上使用。

[0396] 前面所述的各种粘合剂树脂特别是通过与前面所述的分散剂等组合使用而带来的协同效果而有助于分散稳定性，结果可以减少分散剂的添加量，因此可发挥以下效果：显影性得到提高，具体来说，能够形成例如与基板的密合性优异、且基板上的非图像部不会残留未溶解物的高浓度的颜色像素，故优选。

[0397] 具体来说，将粘合剂树脂的一部分与前面所述的分散剂、分散助剂等一起用于后面叙述的分散处理工序中。此时，相对于颜料分散液中的颜料总量，优选使用5~200质量%左右的粘合剂树脂，更优选使用10~100质量%左右。

[0398] 这样，作为分散处理工序中使用的粘合剂树脂，可以使用前面叙述的各种树脂，特别优选[1-6-4]的(甲基)丙烯酸类树脂，其中，最优选以上述通式(6)所示的化合物为必须成分的单体成分聚合而成的聚合物。

[0399] 与分散剂一起用于分散处理工序的情况下，该粘合剂树脂的酸值优选为10mgKOH/g以上、更优选为30mgKOH/g以上、最优选为50mgKOH/g以上，并且优选为500mgKOH/g以下、更优选为300mgKOH/g以下、最优选为200mgKOH/g以下。如果酸值过高，则成为高粘度，存在合成困难的倾向，另外，如果酸值过低，则有时难以适用于碱显影。

[0400] 另外,与分散剂一起用于分散处理工序的情况下,该粘合剂树脂的通过GPC测定并换算为聚苯乙烯的重均分子量优选为1000以上、更优选为1500以上、最优选为2000以上,并且优选为200000以下、更优选为50000以下、最优选为30000以下。如果分子量过大,则存在难以适用于碱显影的倾向,另外,如果分子量过小,则有时分散稳定性降低。

[0401] 在本发明的着色树脂组合物中,粘合剂树脂在全部固体成分中的含有比例通常为0.1质量%以上、优选为1质量%以上,并且通常为80质量%以下、优选为60质量%以下。通过设为上述下限值以上,可得到强固的膜,存在与基板的密合性也优异的倾向。另外,通过设为上述上限值以下,显影液对曝光部的浸透性低,存在能够抑制像素的表面平滑性、灵敏度的恶化的倾向。

[0402] [1-7] (E) 光聚合引发剂

[0403] 本发明的着色树脂组合物含有(E)光聚合引发剂。通过含有(E)光聚合引发剂,可以通过光聚合而得到膜固化性。

[0404] (E)光聚合引发剂通常以与加速剂及根据需要添加的敏化染料等添加剂的混合物(光聚合引发体系)的形式使用。光聚合引发体系是具有直接吸收光、或被光敏化而引起分解反应或夺氢反应从而产生聚合活性自由基的功能的成分。

[0405] 作为能够在本发明的第1方式的着色树脂组合物中使用的光聚合引发剂,可以举出例如:日本特开昭59-152396号、日本特开昭61-151197号各公报中记载的含有二茂钛化合物的茂金属化合物、日本特开平10-39503号公报中记载的六芳基双咪唑衍生物、卤甲基均三嗪衍生物、N-苯基甘氨酸等N-芳基- α -氨基酸类、N-芳基- α -氨基酸盐类、N-芳基- α -氨基酸酯类等自由基活性剂、 α -氨基烷基酚类化合物、日本特开2000-80068号公报中记载的肟酯类引发剂等。

[0406] 下面列举能够在本发明中使用的光聚合引发剂的具体例子。

[0407] 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基羰基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪等等卤甲基均三嗪衍生物;

[0408] 2-三氯甲基-5-(2'-苯并呋喃基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[β -(2'-苯并呋喃基)乙烯基]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[β -(2'-(6"-苯并呋喃基)乙烯基)]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-呋喃基-1,3,4-噁二唑等卤甲基化噁二唑衍生物;

[0409] 2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2'-氯苯基)-4,5-双(3'-甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(2'-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、(4'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等咪唑衍生物;

[0410] 苯偶姻甲醚、苯偶姻苯醚、苯偶姻异丁醚、苯偶姻异丙醚等苯偶姻烷基醚类;

[0411] 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌衍生物;

[0412] 二苯甲酮、米蚩酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4-溴二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物;

[0413] 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯基甲酮、 α -羟基-2-甲基苯基丙酮、1-羟基-1-甲基乙基-(对异丙基苯基)甲酮、1-羟基-1-(对十二烷基苯基)甲酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、1,1,1-三氯甲基(对丁基苯

基)甲酮等苯乙酮衍生物;

[0414] 嘻吨酮、2-乙基嘻吨酮、2-异丙基嘻吨酮、2-氯嘻吨酮、2,4-二甲基嘻吨酮、2,4-二乙基嘻吨酮、2,4-二异丙基嘻吨酮等嘻吨酮衍生物;

[0415] 对二甲氨基苯甲酸乙酯、对二乙氨基苯甲酸乙酯等苯甲酸酯衍生物;

[0416] 9-苯基吖啶、9-(对甲氧基苯基)吖啶等吖啶衍生物;

[0417] 9,10-二甲基苯并吩嗪(9,10-dimethylbenzphenazine)等吩嗪衍生物;

[0418] 苯并蒽酮等蒽酮衍生物;

[0419] 双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二苯基钛、双(环戊二烯基)二(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、双(环戊二烯基)二(2,3,5,6-四氟苯-1-基)钛、双(环戊二烯基)二(2,4,6-三氟苯-1-基)钛、双(环戊二烯基)-2,6-二氟苯-1-基钛、双(环戊二烯基)-2,4-二氟苯-1-基钛、二(甲基环戊二烯基)二(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)二(2,6-二氟苯-1-基)钛、双(环戊二烯基)-2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)苯-1-基钛(ジーシクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジーフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニ-1-イル)等二茂钛衍生物;

[0420] 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4-二乙基氨基苯乙酮、4-二甲基氨基苯丙酮、1,4-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、2,5-双(4-二乙基氨基亚苄基)环己酮、7-二乙基氨基-3-(4-二乙基氨基苯甲酰)香豆素、4-(二乙基氨基)查耳酮等 α -氨基烷基苯酮类化合物;

[0421] 1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮-2-(0-苯甲酰肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咔唑-3-基]乙酮1-(0-乙酰肟)等肟酯类化合物。

[0422] 这些当中,从灵敏度的观点考虑,优选肟酯类化合物。

[0423] 作为构成光聚合引发体系成分的加速剂,可以使用例如N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯等N,N-二烷基氨基苯甲酸烷基酯、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑等具有杂环的巯基化合物或脂肪族多官能巯基化合物等。

[0424] 这些光聚合引发剂及加速剂可以分别单独使用一种,也可以混合2种以上使用。

[0425] 作为具体的光聚合引发体系成分,可以举出例如:《FINE CHEMICAL》(1991年、3月1日号、vol.20、No.4)第16~26页中记载的二烷基苯乙酮类、苯偶姻、嘻吨酮衍生物等、以及日本特开昭58-403023号公报、日本特公昭45-37377号公报等中记载的六芳基双咪唑类、卤甲基均三嗪类、日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报等中记载的二茂钛与咕吨色素、具有氨基或氨基甲酸酯基且能够加成聚合的含有烯属不饱和双键的化合物组合而成的体系等。

[0426] 对于上述光聚合引发剂的配合比例而言,在本发明的着色树脂组合物的全部固体成分中,通常为0.1质量%以上、优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为1.5质量%以上,且为40质量%以下、优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下、特别优选为5质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够充分确保对于曝光光线的灵敏度的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,可抑制未曝光部分对显影液的溶解性的降低,从而存在能够防止显影不良的倾向。

[0427] 另一方面,本发明的第3方式的着色树脂组合物的特征在于,(E)光聚合引发剂包

含肟酯类化合物。

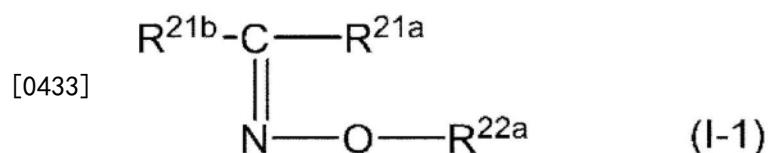
[0428] 使用专利文献1～11所记载的公知的卤化锌酞菁颜料的情况下,作为光聚合引发剂,可以根据着色树脂组合物的用途等适宜选择使用,通过使用双咪唑、 α -氨基烷基苯酮等,也可以充分地进行光固化。

[0429] 但是,在使用一分子中所含的平均氢原子数为3以上的卤化锌酞菁颜料的情况下,因含有较多氢原子带来的透射光谱变化而得到高着色,但另一方面,由于涂膜在低波长区域的吸收增强而使曝光量衰减,因此,在使用了双咪唑、 α -氨基烷基苯酮等的情况下无法充分地进行光固化,存在难以形成微细图案的倾向。与此相对,认为通过使用在低波长区域具有更大吸收的肟酯类化合物作为光聚合引发剂,能够充分地进行光固化,从而可以形成微细的图案。

[0430] 脲酯类化合物由于在其结构中同时具有吸收紫外线的结构、传递光能的结构和产生自由基的结构,因此即使少量灵敏度也高、并且对热反应稳定,能够以少量设计高灵敏度的感光性树脂组合物。特别是,从对于曝光光源的*i*射线(365nm)的光吸收性的观点考虑,优选包含任选具有取代基的咔唑环的肟酯类化合物。

[0431] 作为肟酯类化合物,可以举出例如下述通式(I-1)所示的化合物。

[0432] [化学式19]



[0434] 上述式(I-1)中, R^{21a} 表示氢原子、任选具有取代基的烷基、或任选具有取代基的芳香环基。

[0435] R^{21b} 表示包含芳香环或杂芳环的任意的取代基。

[0436] R^{22a} 表示任选具有取代基的烷酰基、或任选具有取代基的芳酰基。

[0437] R^{21a} 中的烷基的碳原子数没有特别限定,从对溶剂的溶解性及对曝光的灵敏度的观点考虑,通常为1以上、优选为2以上,并且通常为20以下、优选为15以下、更优选为10以下、进一步优选为5以下。作为烷基的具体例子,可以举出甲基、乙基、丙基、环戊基乙基、丙基等。

[0438] 作为烷基所任选具有的取代基,可以举出芳环基、羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、4-(2-甲氧基-1-甲基)乙氧基-2-甲基苯基或N-乙酰基-N-乙酰氨基氨基等,从合成容易性的观点考虑,优选未取代。

[0439] 作为 R^{21a} 中的芳环基,可以举出芳香族烃环基及芳香族杂环基。芳环基的碳原子数没有特别限定,从对感光性着色组合物的溶解性的观点考虑,优选为5以上。另外,从显影性的观点考虑,优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为12以下、特别优选为8以下。

[0440] 作为芳环基的具体例子,可以举出苯基、萘基、吡啶基、呋喃基等,这些当中,从显影性的观点考虑,优选苯基或萘基,更优选苯基。

[0441] 作为芳环基所任选具有的取代基,可以举出羟基、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、烷基等,从显影性的观点考虑,优选羟基、羧基,更优选羧基。另外,作为任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基中的取代

基,可以举出羟基、烷氧基、卤原子。

[0442] 这些当中,从显影性的观点考虑,优选 R^{21a} 为任选具有取代基的烷基,更优选为未取代的烷基,进一步优选为甲基。

[0443] 另外, R^{21b} 为包含芳香环或杂芳环的任意的取代基,从对溶剂的溶解性及对曝光的灵敏度的观点考虑,优选用任选具有取代基的咔唑基、任选具有取代基的噻吨酮基或任选具有取代基的二苯基硫醚基。这些当中,从对于曝光光源的*i*射线(365nm)的光吸收性的观点考虑,优选任选具有取代基的咔唑基。

[0444] 另外, R^{22a} 中的烷酰基的碳原子数没有特别限定,从对溶剂的溶解性及灵敏度的观点考虑,通常为2以上、优选为3以上,并且通常为20以下、优选为15以下、更优选为10以下、进一步优选为5以下。作为烷酰基的具体例子,可以举出乙酰基(acetyl)、乙酰基(ethanoyl group)、丙酰基、丁酰基等。

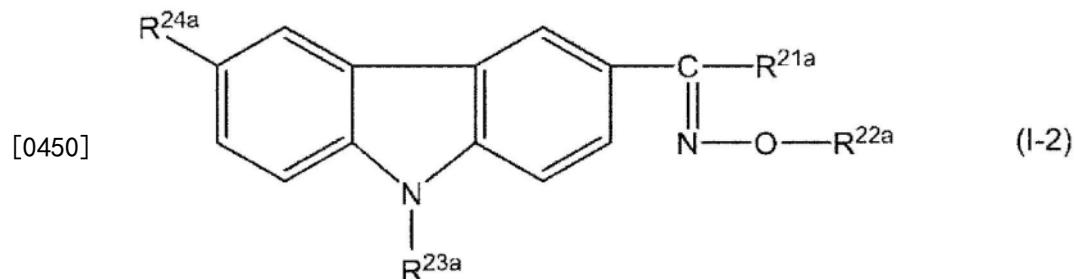
[0445] 作为烷酰基所任选具有的取代基,可以举出芳环基、羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基等,从合成容易性的观点考虑,优选未取代。

[0446] 另外, R^{22a} 中的芳酰基的碳原子数没有特别限定,从对溶剂的溶解性及灵敏度的观点考虑,通常为7以上、优选为8以上,并且通常为20以下、优选为15以下、更优选为10以下。作为芳酰基的具体例子,可以举出苯甲酰基、萘甲酰基等。

[0447] 作为芳酰基所任选具有的取代基,可以举出羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、烷基等,从合成容易性的观点考虑,优选未取代。

[0448] 上述通式(I-1)所示的化合物中,从对于曝光光源的*i*射线(365nm)的光吸收性的观点考虑,可以举出下述通式(I-2)所示的化合物。

[0449] [化学式20]



[0451] 上述式(I-2)中, R^{21a} 及 R^{22a} 与上述通式(I-1)同义。

[0452] R^{23a} 表示任选具有取代基的烷基。

[0453] R^{24a} 表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳酰基、任选具有取代基的杂芳酰基、或硝基。

[0454] 构成咔唑环的苯环可以进一步被芳香环稠合而形成稠合芳环。

[0455] R^{23a} 中的烷基的碳原子数没有特别限定,从对溶剂的溶解性的观点考虑,通常为1以上、优选未2以上,并且通常为20以下、优选为15以下、更优选为10以下、进一步优选为5以下。作为烷基的具体例子,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、环己基等。

[0456] 作为烷基所任选具有的取代基,可以举出羰基、羧基、羟基、苯基、苄基、环己基或硝基等,从合成容易性的观点考虑,优选未取代。

[0457] R^{23a} 中的芳酰基的碳原子数没有特别限定,从对溶剂的溶解性的观点考虑,通常为7以上、优选为8以上、更优选为9以上,并且通常为20以下、优选为15以下、更优选为10以下、

进一步优选为9以下。作为芳酰基的具体例子,可以举出苯甲酰基、萘甲酰基等。

[0458] 作为芳酰基所任选具有的取代基,可以举出羰基、羧基、羟基、苯基、苄基、环己基或硝基等,从合成容易性的观点考虑,优选为乙基。

[0459] R^{23a} 中的杂芳酰基的碳原子数没有特别限定,从对溶剂的溶解性的观点考虑,通常为7以上、优选为8以上、更优选为9以上,并且通常为20以下、优选为15以下、更优选为10以下、进一步优选为9以下。作为杂芳基的具体例子,可以举出氟苯甲酰基、氯苯甲酰基、溴苯甲酰基、氟萘甲酰基、氯萘甲酰基、溴萘甲酰基等。

[0460] 作为杂芳酰基所任选具有的取代基,可以举出羧基、羟基、苯基、苄基、环己基或硝基等,从合成容易性的观点考虑,优选未取代。

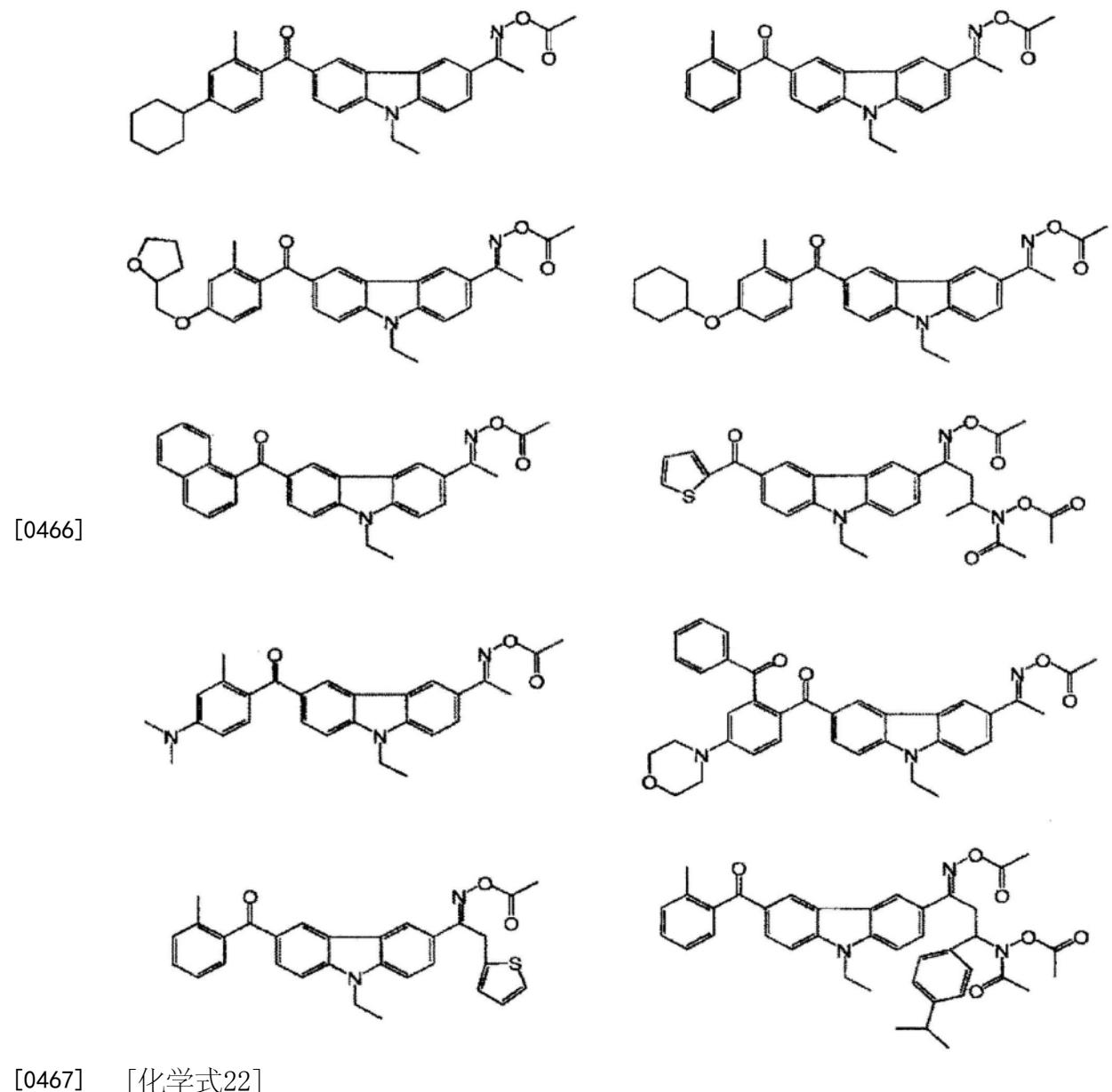
[0461] 这些当中,作为 R^{23a} ,从对溶剂的溶解性和合成容易性的观点考虑,优选为烷基,更优选为乙基。

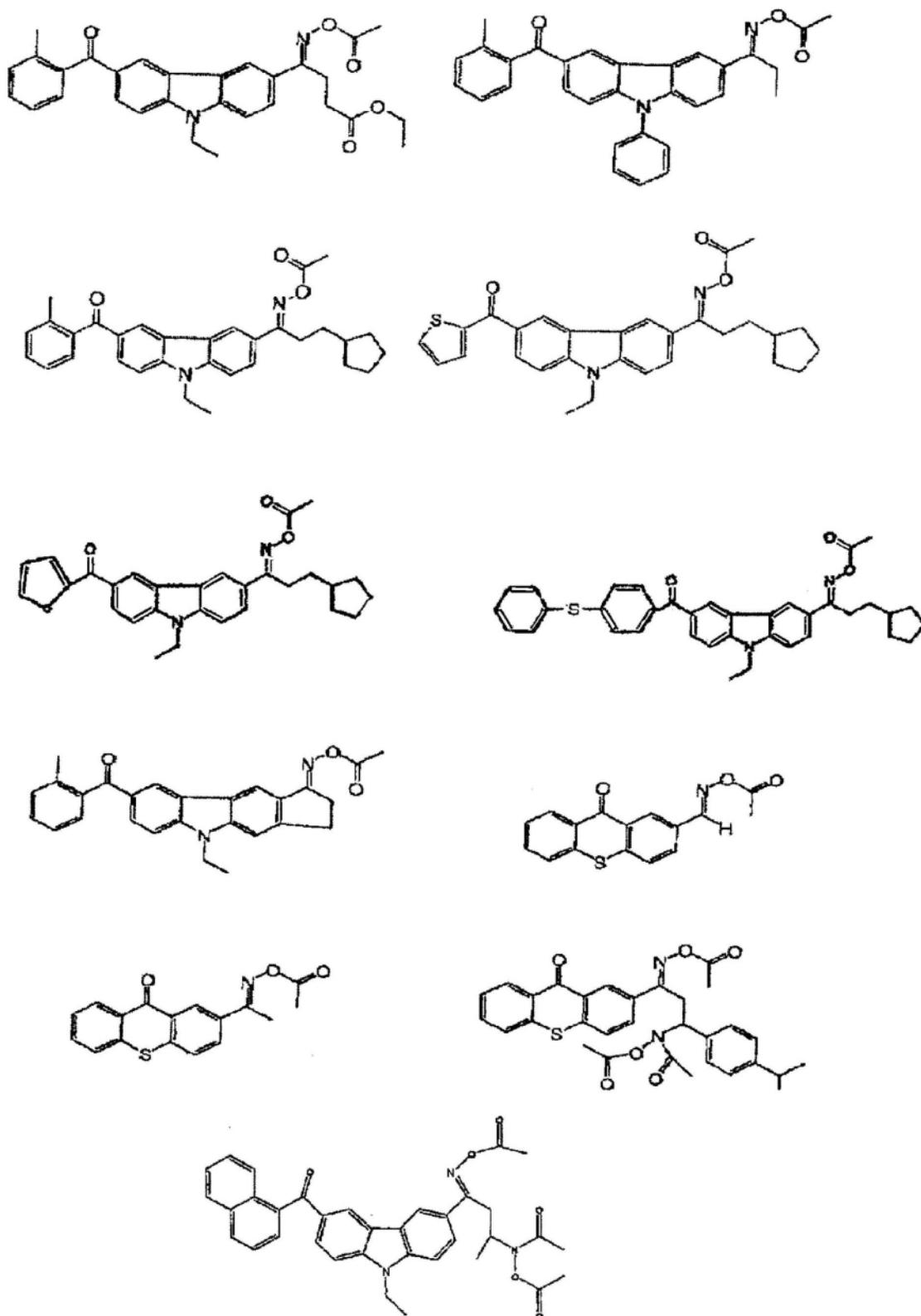
[0462] 构成咔唑环的苯环可以进一步被芳香环稠合而形成稠合芳环。

[0463] 作为这样的肟酯类化合物的市售品,包括BASF公司制造的OXE-02、OXE-03、常州强力电子有限公司制造的TR-PBG-304、TR-PBG-314或ADEKA公司制造的NCI-831等。

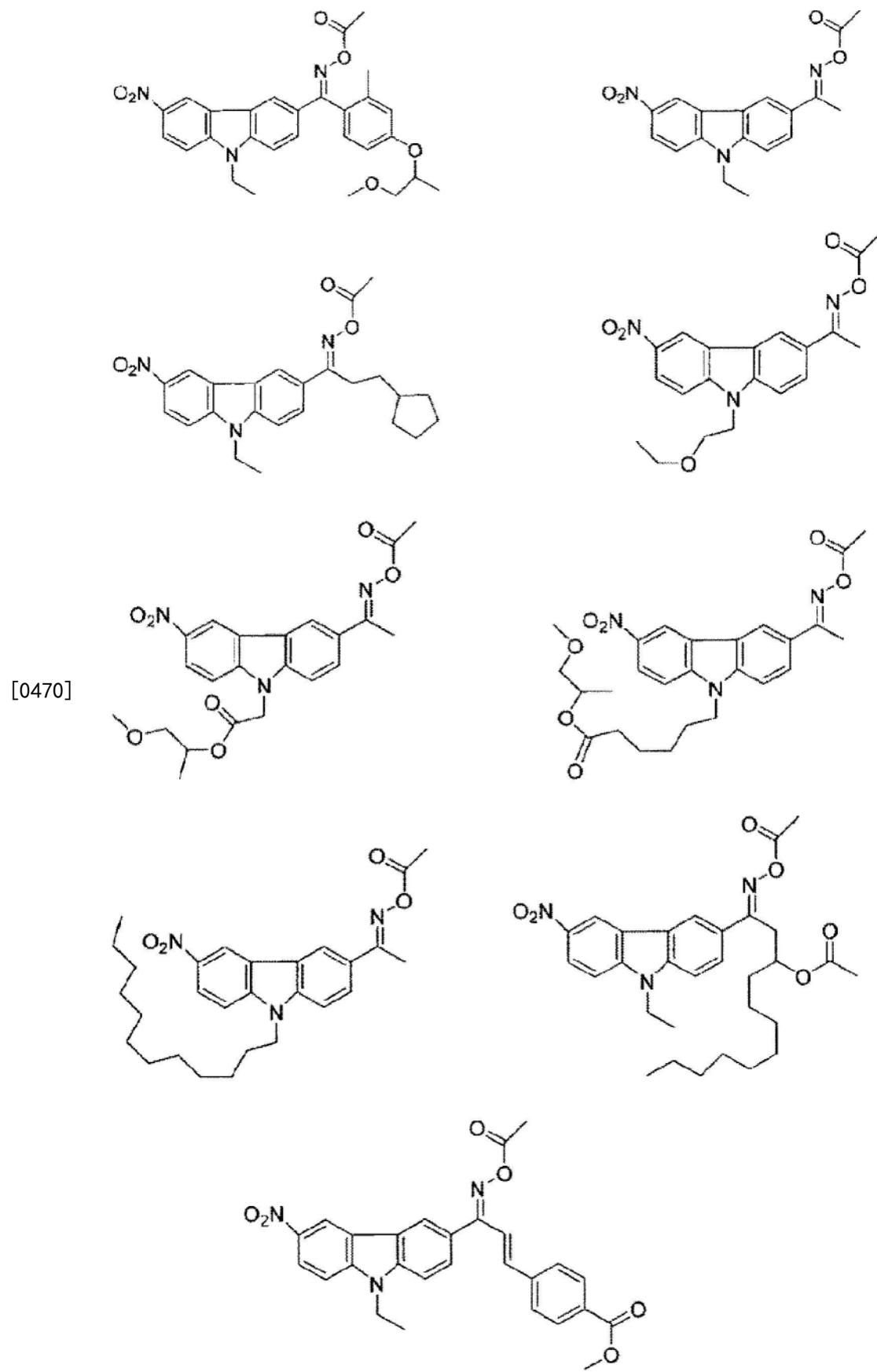
[0464] 作为肟酯类化合物,具体可以举出以下示例的化合物,但并不限定于这些化合物。

[0465] [化学式21]





[0469] [化学式23]



[0471] 本发明的第3方式的着色树脂组合物包含肟酯类化合物作为(E)光聚合引发剂,也可以包含肟酯类化合物以外的光聚合引发剂。可以举出例如:日本特开昭59-152396号、日

本特开昭61-151197号各公报中记载的含有二茂钛化合物的茂金属化合物、日本特开平10-39503号公报中记载的六芳基双咪唑衍生物、卤甲基均三嗪衍生物、N-苯基甘氨酸等N-芳基- α -氨基酸类、N-芳基- α -氨基酸盐类、N-芳基- α -氨基酸酯类等自由基活性剂、 α -氨基烷基苯酮类化合物等。

[0472] 另外,作为构成光聚合引发体系成分的加速剂,可以使用例如N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯等N,N-二烷基氨基苯甲酸烷基酯、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑等具有杂环的巯基化合物或脂肪族多官能巯基化合物等。

[0473] 这些光聚合引发剂及加速剂可以分别单独使用一种,也可以混合2种以上使用。

[0474] 在本发明的第3方式的着色树脂组合物中,对于上述光聚合引发剂的配合比例而言,在本发明的着色树脂组合物的全部固体成分中,通常为0.1质量%以上、优选为0.5质量%以上、更优选为1.0质量%以上、进一步优选为1.5质量%以上、特别优选为2.0质量%以上,且通常为40质量%以下、优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下、特别优选为5质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在能够充分确保对于曝光光线的灵敏度,另外,通过设为上述上限值以下,可抑制未曝光部分对显影液的溶解性的降低,存在可以防止显影不良的倾向。

[0475] 另一方面,在光聚合引发体系成分中,为了提高感应灵敏度,可以根据需要配合与图像曝光光源的波长相对应的敏化染料。作为这些敏化染料,可以举出日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报中记载的咕吨色素、日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报中记载的具有杂环的香豆素色素、日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报中记载的3-氧代香豆素化合物、日本特开平6-19240号公报中记载的亚甲基吡咯色素、以及日本特开昭47-2528号公报、日本特开昭54-155292号公报、日本特公昭45-37377号公报、日本特开昭48-84183号公报、日本特开昭52-112681号公报、日本特开昭58-15503号公报、日本特开昭60-88005号公报、日本特开昭59-56403号公报、日本特开平2-69号公报、日本特开昭57-168088号公报、日本特开平5-107761号公报、日本特开平5-210240号公报、日本特开平4-288818号公报中记载的具有二烷基氨基苯骨架的色素等。

[0476] 这些敏化染料中,优选的是含氨基的敏化染料,更优选的是在同一分子内具有氨基及苯基的化合物。特别优选的是例如4,4'-二甲基氨基二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、2-氨基二苯甲酮、4-氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4-二氨基二苯甲酮等二苯甲酮类化合物;2-(对二甲基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[4,5]苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[6,7]苯并噁唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)-1,3,4-噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并咪唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并咪唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)-1,3,4-噻二唑、(对二甲基氨基苯基)吡啶、(对二乙基氨基苯基)吡啶、(对二甲基氨基苯基)喹啉、(对二乙基氨基苯基)喹啉、(对二甲基氨基苯基)嘧啶、(对二乙基氨基苯基)嘧啶等含有对二烷基氨基苯基的化合物等。其中,最优先的是4,4'-二烷基氨基二苯甲酮。

[0477] 敏化染料可以单独使用一种,也可以混合2种以上使用。

[0478] 对于敏化染料在本发明的着色树脂组合物中所占的配合率而言,在着色树脂组合物的全部固体成分中,通常为0质量%以上、优选为0.2质量%以上、更优选为0.5质量%以上,并且通常为20质量%以下、优选为15质量%以下、更优选为10质量%以下的范围。

[0479] [1-8]其它固体成分

[0480] 还可以在本发明的着色树脂组合物中根据需要配合上述成分以外的固体成分。作为这样的成分,可以举出光聚合性单体、有机羧酸、有机羧酸酐、表面活性剂、热聚合防止剂、增塑剂、保存稳定剂、表面保护剂、密合提高剂、显影改良剂、染料等。

[0481] [1-8-1]光聚合性单体

[0482] 光聚合性单体只要是能够聚合的低分子化合物就没有特别限制,优选具有至少一个烯属双键的能够加成聚合的化合物(以下,称为“烯属化合物”)。所述烯属化合物是在本发明的着色树脂组合物受到活性光线的照射时通过后面叙述的光聚合引发体系的作用而加成聚合、固化的具有烯属双键的化合物。需要说明的是,本发明中的单体是指相对于所谓的高分子物质而言的概念,是指除了狭义的单体以外也包括二聚物、三聚体、低聚物的概念。

[0483] 作为烯属化合物,可以举出例如:不饱和羧酸、不饱和羧酸与单羟基化合物形成的酯、脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯、芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯、通过不饱和羧酸及多元羧酸与前面叙述的脂肪族多羟基化合物、芳香族多羟基化合物等多羟基化合物的酯化反应而得到的酯、使多异氰酸酯化合物与含有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应而得到的具有氨基甲酸酯骨架的烯属化合物等。

[0484] 作为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,可以举出例如:乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯等丙烯酸酯。另外,可以举出将这些丙烯酸酯的丙烯酸部分替换为甲基丙烯酸部分而成的甲基丙烯酸酯、替换为衣康酸部分而成的衣康酸酯、替换为丁烯酸部分而成的丁烯酸酯、或者替换为马来酸部分而成的马来酸酯等。

[0485] 作为芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,可以举出例如:对苯二酚二丙烯酸酯、对苯二酚二甲基丙烯酸酯、间苯二酚二丙烯酸酯、间苯二酚二甲基丙烯酸酯、1,2,3-苯三酚三丙烯酸酯等。

[0486] 通过不饱和羧酸和多元羧酸与多羟基化合物的酯化反应而得到的酯不必是单一物质,也可以是混合物。作为代表例子,可以举出例如丙烯酸、邻苯二甲酸及乙二醇的缩合物;丙烯酸、马来酸及二乙二醇的缩合物;甲基丙烯酸、对苯二甲酸及季戊四醇的缩合物;丙烯酸、己二酸、丁二醇及甘油的缩合物等。

[0487] 作为使多异氰酸酯化合物与含有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应而得到的具有氨基甲酸酯骨架的烯属化合物,可以举出例如:六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯;环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯;亚苄基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯等与丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯2-羟基乙酸、3-羟基(1,1,1-三丙烯酰氧基甲基)丙烷、3-羟基(1,1,1-三甲基丙烯酰氧基甲基)丙烷等含有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物的反应物。

[0488] 此外,作为本发明中使用的烯属化合物,例如亚乙基双丙烯酰胺等丙烯酰胺类;邻苯二甲酸二烯丙酯等烯丙基酯类;邻苯二甲酸二乙烯基酯等含有乙烯基的化合物等也是有用的。

[0489] 另外,烯属化合物可以是具有酸值的单体。作为具有酸值的单体,是脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,优选使非芳香族羧酸酐与脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基反应而具有酸基的多官能单体,特别优选的是,在该酯中,脂肪族多羟基化合物为季戊四醇和/或二季戊四醇。

[0490] 这些单体可以单独使用一种,但由于在制备时难以使用单一的化合物,因此也可以混合2种以上使用。另外,还可以根据需要将作为单体的不具有酸基的多官能单体与具有酸基的多官能单体组合使用。

[0491] 具有酸基的多官能单体的优选的酸值为0.1~40mgKOH/g,特别优选为5~30mgKOH/g。如果多官能单体的酸值过低,则显影溶解特性下降,如果多官能单体的酸值过高,则制造及操作变得困难,光聚合性能下降,存在像素的表面平滑性等固化性变差的倾向。因此,在组合2种以上不同酸基的多官能单体的情况下、或者组合不具有酸基的多官能单体的情况下,优选进行调整使得作为全部多官能单体的酸基进入到上述范围。

[0492] 在本发明中,更优选的具有酸基的多官能单体为东亚合成株式会社制造的以T01382被市售的单体,其是以二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯的琥珀酸酯为主成分的混合物。还可以组合该多官能单体以外的多官能单体使用。另外,还可以使用日本特开2013-140346号公报第[0056]及[0057]段中记载的多官能单体。

[0493] 另外,在本发明中,从使像素的耐药品性、像素边缘的直线性良好的观点考虑,优选日本特开2013-195971号公报中记载的聚合性单体。从兼备涂膜的灵敏度及显影时间的缩短的观点考虑,优选日本特开2013-195974号公报中记载的聚合性单体。

[0494] 对于这些光聚合性单体的含有比例而言,在本发明的着色树脂组合物的全部固体成分中,通常为0质量%以上、优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,且通常为80质量%以下、优选为70质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、更进一步优选为30质量%以下、特别优选为20质量%以下。另外,相对于(A)颜料100质量份的比率通常为0质量份以上、优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、特别优选为20质量份以上,且通常为200质量份以下、优选为100质量份以下、更优选为80质量份以下。

[0495] [1-8-2]有机羧酸、有机羧酸酐

[0496] 本发明的着色树脂组合物可以含有分子量1000以下的有机羧酸和/或有机羧酸酐。

[0497] 作为有机羧酸化合物,具体可以举出脂肪族羧酸或芳香族羧酸。作为脂肪族羧酸,可以举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、三甲基乙酸、己酸、乙醇酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等单羧酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、环己烷二羧酸、环己烯二羧酸、衣康酸、柠檬酸马来酸、富马酸等二羧酸、丙三羧酸、乌头酸等三羧酸等。另外,作为芳香族羧酸,可以举出苯甲酸、邻苯二甲酸等在苯基上直接键合有羧基的羧酸、以及与苯基隔着碳键键合有羧基的羧酸类。这些当中,特别优选分子量600以下、尤其是分子量50~500的有机羧

酸,具体来说,优选马来酸、丙二酸、琥珀酸、衣康酸。

[0498] 作为有机羧酸酐,可以举出脂肪族羧酸酐、芳香族羧酸酐,具体可以举出乙酸酐、三氯乙酸酐、三氟乙酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、柠檬酸酐、衣康酸酐、戊二酸酐、1,2-环己烯二羧酸酐、正十八烷基琥珀酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等脂肪族羧酸酐。作为芳香族羧酸酐,可以举出:邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、萘二甲酸酐等。这些当中,特别优选分子量600以下、尤其是分子量50~500的有机羧酸酐,具体来说,优选马来酸酐、琥珀酸酐、柠檬酸酐、衣康酸酐。

[0499] 这些有机羧酸和/或有机羧酸酐的添加量通常在全部固体成分中为0.01质量%以上、优选为0.03质量%以上、更优选为0.05质量%以上,并且为10质量%以下、优选为5质量%以下、更优选为3质量%以下的范围。

[0500] 通过添加这些分子量1000以下的有机羧酸和/或有机羧酸酐,可以在保持高的图案密合性的同时,进一步降低着色树脂组合物的未溶解物的残留。

[0501] [1-8-3]表面活性剂

[0502] 作为表面活性剂,可以使用阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂等各种表面活性剂,从对各特性带来不良影响的可能性低这方面考虑,优选使用非离子型表面活性剂。作为表面活性剂的浓度范围,相对于全部固体成分通常在0.001质量%以上、优选在0.005质量%以上、更优选在0.01质量%以上、最优选在0.03质量%以上,并且通常在10质量%以下、优选在1质量%以下、更优选在0.5质量%以下、最优选在0.3质量%以下的范围使用。

[0503] [1-8-4]热聚合防止剂

[0504] 作为热聚合防止剂,可使用例如对苯二酚、对甲氧基苯酚、连苯三酚、儿茶酚、2,6-叔丁基对甲酚、 β -萘酚等。热聚合防止剂的配含量相对于组合物的全部固体成分优选为3质量%以下的范围。

[0505] [1-8-5]增塑剂

[0506] 作为增塑剂,可使用例如苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸双十二烷基酯、三乙二醇二辛酸酯、二甲基乙二醇苯二甲酸酯、三甲酚磷酸酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、三乙酸甘油酯等。这些增塑剂的配含量优选相对于组合物的全部固体成分通常为10质量%以下的范围。

[0507] [2]着色树脂组合物的制备

[0508] 接着,对于制备本发明的着色树脂组合物(以下,有时称为抗蚀剂)的方法进行说明。

[0509] 首先,分别称量给定量的颜料、溶剂及分散剂,在分散处理工序中,使包含氯化溴化锌酞菁颜料的颜料分散来制备颜料分散液。在该分散处理工序中,可以使用涂料振荡器、砂磨机、球磨机、辊磨机、石磨机、气流磨、均化器等。通过进行该分散处理,色材被微粒化,因此,着色树脂组合物的涂布特性得到提高,制品的滤色片基板中的像素的透射率提高。

[0510] 在对颜料进行分散处理时,如上所述,优选适宜地组合使用分散助剂或分散树脂等。

[0511] 另外,作为颜料,必须要含有包含上述的氯化溴化锌酞菁颜料的颜料,但在用于调色时,也可以混合其它颜料来进行分散。

[0512] 使用砂磨机进行分散处理的情况下,优选使用0.1至数mm粒径的玻璃珠或氧化锆珠。进行分散处理时的温度通常设定为0℃以上、优选为室温以上,并且通常为100℃以下、优选为80℃以下的范围。需要说明的是,对于分散时间而言,根据颜料分散液的组成、及砂磨机的装置大小等的不同,合适的时间也不同,因此需要进行适宜调整。

[0513] 在通过上述分散处理而得到的颜料分散液中,混合溶剂、粘合剂树脂、光聚合引发剂、以及根据需要使用的给定量的光聚合性单体及上述以外的成分等,制成均匀的分散溶液。需要说明的是,分散处理工序及混合的各工序中,有时会混入微细的灰尘,因此优选利用过滤器等对所得到的颜料分散液进行过滤处理。

[0514] [3]滤色片基板的制造

[0515] 接着,对本发明的滤色片进行说明。

[0516] 本发明的滤色片具有使用上述着色树脂组合物而形成的像素。

[0517] [3-1]透明基板(支持体)

[0518] 作为滤色片的透明基板,只要透明、且强度适当,则其材质没有特别的限定。作为其材质,可以列举例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂、聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃类树脂、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚砜等热塑性树脂制片材、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚(甲基)丙烯酸类树脂等热固性树脂片或各种玻璃等。其中,从耐热性的观点考虑,优选玻璃或耐热性树脂。

[0519] 为了改善粘接性等表面物性,根据需要,可以对透明基板及黑色矩阵形成基板进行电晕放电处理、臭氧处理、硅烷偶联剂或氨基甲酸酯类树脂等各种树脂的薄膜形成处理等。透明基板的厚度通常设定在0.05mm以上、优选为0.1mm以上,且通常为10mm以下、优选为7mm以下的范围。此外,在进行各种树脂的薄膜形成处理时,该膜厚通常在0.01μm以上、优选为0.05μm以上,且通常为10μm以下、优选为5μm以下的范围。

[0520] [3-2]黑色矩阵

[0521] 通过在上述透明基板上设置黑色矩阵,并且通常进一步形成红色、绿色、蓝色的像素图像,可以制造本发明的滤色片。在红色、绿色、蓝色的像素中,上述着色树脂组合物作为绿色像素(抗蚀剂图案)形成用涂布液使用。使用该绿色抗蚀剂,在形成于透明基板上的树脂黑色矩阵形成面上、或者在使用铬化合物等其它遮光金属材料而形成金属黑色矩阵形成面上进行涂布、加热干燥、图像曝光、显影及热固化的各处理而形成像素图像。

[0522] 利用遮光金属薄膜或黑色矩阵用着色树脂组合物而在透明基板上形成黑色矩阵。作为遮光金属材料,可使用金属铬、氧化铬、氮化铬等铬化合物、镍和钨合金等,并且可以使它们叠层为多层状。

[0523] 这些金属遮光膜通常利用溅射法来形成,利用正性光致抗蚀剂以膜状形成所希望的图案后,对于铬,使用混合有硝酸铈铵和高氯酸和/或硝酸的蚀刻液进行蚀刻;对于其它材料,使用与材料相应的蚀刻液进行蚀刻,最后,用专用的剥离剂将正性光致抗蚀剂剥离,由此可以形成黑色矩阵。

[0524] 该情况下,首先,利用蒸镀或溅射法等在透明基板上形成这些金属或金属/金属氧化物的薄膜。接着,在该薄膜上形成着色树脂组合物的涂膜后,使用具有条纹、马赛克、三角形等重复图案的光掩模,对涂膜进行曝光和显影,形成抗蚀剂图像。然后,可以对该涂膜实施蚀刻处理而形成黑色矩阵。

[0525] 使用黑色矩阵用感光性着色树脂组合物的情况下,使用含有黑色色材的着色树脂组合物来形成黑色矩阵。例如,使用含有炭黑、石墨、铁黑、苯胺黑、菁黑(Cyanine Black)、钛黑等黑色色材的一种或多种、或者通过混合从无机或有机颜料、染料中适当选择的红色、绿色、蓝色等而得到的黑色色材的着色树脂组合物,与后面叙述的形成红色、绿色、蓝色的像素的方法同样操作,可以形成黑色矩阵。

[0526] [3-3] 像素的形成

[0527] 像素的形成方法根据使用的着色树脂组合物的种类而不同,在此,以使用光聚合性组合物作为着色树脂组合物的情况为例进行说明。

[0528] 在设置有黑色矩阵的透明基板上涂布红色、绿色、蓝色中的一种颜色的着色树脂组合物,进行干燥后,在涂膜上重叠光掩模,隔着该光掩模进行图像曝光、显影,根据需要进行的热固化或光固化,由此形成像素图像,制作着色层。分别对红色、绿色、蓝色三种颜色的着色树脂组合物进行该操作,由此,可以形成滤色片图像。

[0529] 滤色片用着色树脂组合物的涂布可以利用旋涂法、线棒法(Wire bar)、流涂法、模涂法、辊涂法、喷涂法等来进行。其中,如果采用模涂法,则可以大幅减少涂布液使用量,并且完全不会出现利用旋涂法进行涂布时附着的雾翳等的影响,并且还可以抑制异物的产生等,从综合的观点来看是优选的。

[0530] 涂膜的厚度过厚时,图案显影变得困难,并且在液晶单元化工序中,有时难以调节间隙,另一方面,涂膜的厚度过小薄时,难以提高颜料浓度,有时不能呈现所希望的颜色。涂膜的厚度以干燥后的膜厚计,通常为 $0.2\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以上,并且通常为 $20\mu\text{m}$ 以下、优选为 $10\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下的范围。

[0531] [3-4] 涂膜的干燥

[0532] 在基板上涂布着色树脂组合物之后的涂膜的干燥优选采用使用了加热板、IR烘箱、对流炉(Convection Oven)的干燥法来进行。通常,进行预干燥后,再度进行加热,使涂膜干燥。预干燥的条件可以根据上述溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等适宜选择。干燥温度及干燥时间根据溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等进行选择,具体而言,干燥温度通常为 40°C 以上、优选为 50°C 以上,并且通常为 80°C 以下、优选为 70°C 以下的范围,干燥时间通常为15秒钟以上、优选为30秒钟以上,并且通常为5分钟以上、优选为3分钟以下的范围。

[0533] 对于再加热干燥的温度条件而言,温度优选比预干燥的温度高,具体而言,通常为 50°C 以上、优选为 70°C 以上,并且通常为 200°C 以下、优选为 160°C 以下、特别优选为 130°C 以下的范围。此外,干燥时间与加热温度有关,但通常为10秒钟以上、优选为15秒钟以上,并且通常为10分钟以下、优选为5分钟以下的范围。干燥温度越高,对透明基板的粘接性越是提高,但过高时,粘合剂树脂分解、引起热聚合,有时会产生显影不良。需要说明的是,作为该涂膜的干燥工序,也可以使用不升高温度,而在减压箱内进行干燥的减压干燥法。

[0534] [3-5] 曝光工序

[0535] 图像曝光如下进行:在着色树脂组合物的涂膜上重叠负型的矩阵图案,透过该矩阵图案照射紫外线或可见光线的光源。此时,为了防止由氧引起的光聚合层的灵敏度下降,也可以根据需要在光聚合层上形成聚乙烯醇层等氧阻断层后再进行曝光。上述图像曝光中使用的光源没有特别的限定。作为光源,可以列举例如:氙灯、卤素灯、钨灯、高压水银灯、超

高压水银灯、金属卤化物灯、中压水银灯、低压水银灯、碳弧、荧光灯等灯光源；或氩离子激光、YAG激光、准分子激光、氮激光、氦镉激光、半导体激光等激光光源等。使用特定波长的光进行照射时，还可以利用光学滤波器。

[0536] [3-6] 显影工序

[0537] 利用上述光源对使用了本发明的着色树脂组合物的涂膜进行图像曝光后，使用有机溶剂、或者含有表面活性剂和碱性化合物的水溶液进行显影，由此，可以在基板上形成图像，从而制造本发明的滤色片。该水溶液中可以进一步含有有机溶剂、缓冲剂、络合剂、染料或颜料。

[0538] 作为碱性化合物，可以列举氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钠、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、氢氧化铵等无机碱性化合物；单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺、单甲胺、二甲胺或三甲胺、单乙胺、二乙胺或三乙胺、单异丙胺或二异丙胺、正丁胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺或三异丙醇胺、乙抱亚胺、乙抱二亚胺、四甲基氢氧化铵(TMAH)、胆碱等有机碱性化合物。这些碱性化合物也可以是2种以上的混合物。

[0539] 作为表面活性剂，可以列举例如：聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯烷基酯类、山梨糖醇酐烷基酯类、单甘油烷基酯类等非离子型表面活性剂；烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、烷基硫酸盐类、烷基磺酸盐类、磺基琥珀酸酯盐类等阴离子型表面活性剂；烷基甜菜碱类、氨基酸类等两性表面活性剂。

[0540] 作为有机溶剂，可以列举例如：异丙醇、苄醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、丙二醇、二丙酮醇等。有机溶剂可以单独使用，也可以与水溶液组合使用。

[0541] 显影处理的条件没有特别的限定，优选显影温度在如下范围：通常为10℃以上、优选为15℃以上、更优选为20℃以上，并且通常为50℃以下、优选为45℃以下、更优选为40℃以下。显影方法可以使用浸渍显影法、喷雾显影法、毛刷显影法、超声波显影法等中的任一种方法。

[0542] [3-7] 热固化处理

[0543] 对显影后的滤色片实施热固化处理。作为此时的热固化处理条件，温度在以下的范围进行选择：通常为100℃以上、优选为150℃以上，并且通常280℃以下、优选250℃以下；时间在5分钟以上60分钟以下的范围进行选择。经过这一连串的工序，完成了一种颜色的图案的图像形成。依次重复该工序，对黑色、红色、绿色、蓝色进行图案化，从而形成滤色片。需要说明的是，这四种颜色的图案形成的顺序并不限于上述顺序。

[0544] 需要说明的是，对本发明的滤色片而言，除上述制造方法以外，还可以通过以下方法(1)来制造，即：(1)将含有溶剂、作为色材的氯化溴化锌酞菁颜料、作为粘合剂树脂的聚酰亚胺类树脂的固化性着色树脂组合物涂布到基板上，利用蚀刻法形成像素图像的方法。此外，可以列举：(2)使用包含氯化溴化锌酞菁颜料的着色树脂组合物作为着色油墨，利用印刷机直接在透明基板上形成像素图像的方法；(3)使用包含氯化溴化锌酞菁颜料的着色树脂组合物作为电沉积液，将基板浸渍在该电沉积液中，在被制成指定图案的ITO电极上析出着色膜的方法等。还可以列举：(4)将涂布有包含氯化溴化锌酞菁颜料的着色树脂组合物的膜粘贴在透明基板上，进行剥离、图像曝光、显影，从而形成像素图像的方法；及(5)使用包含氯化溴化锌酞菁颜料的着色树脂组合物作为着色油墨，通过喷墨印刷形成像素图像的

方法等。滤色片的制造方法可以根据着色树脂组合物的组成,采用与其相适合的方法。

[0545] [3-8]透明电极的形成

[0546] 本发明的滤色片可以直接以这样的状态在图像上形成ITO等透明电极,作为彩色显示器、液晶显示装置等的部件的一部分使用,但是为了提高表面平滑性、耐久性,还可以根据需要在图像上设置聚酰胺、聚酰亚胺等的表面涂层。此外,一部分在平面取向型驱动方式(IPS模式)等用途中,有时不形成透明电极。

[0547] [4]图像显示装置(面板)

[0548] 接着,对本发明的图像显示装置进行说明。本发明的图像显示装置具有前面所述的滤色片。以下,对于作为图像显示装置的液晶显示装置及有机EL(Electro Luminescence)显示装置进行详细叙述。

[0549] [4-1]液晶显示装置

[0550] 对于本发明的液晶显示装置的制造方法进行说明。本发明的液晶显示装置通常按照如下操作来完成,即,在上述本发明的滤色片上形成取向膜,并在该取向膜上分布间隔物后,使其与对置基板贴合,形成液晶盒,在形成的液晶盒中注入液晶,与对置电极连接。取向膜优选聚酰亚胺等的树脂膜。取向膜的形成时,采用凹版印刷法和/或苯胺印刷法,将取向膜的厚度设为数10nm。通过热烧成进行取向膜的固化处理后,通过采用紫外线照射或摩擦布的处理进行表面处理,加工成可以调整液晶的倾斜的表面状态。

[0551] 间隔物可以使用与对置基板的间隙相对应的大小的间隔物,通常优选 $2 \sim 8\mu\text{m}$ 。利用光刻法在滤色片基板上形成透明树脂膜的感光间隙子(PS),并利用它来代替间隔物。作为对置基板,通常使用阵列基板,特别优选使用TFT(薄膜晶体管)基板。

[0552] 与对置基板的贴合的间隙根据液晶显示装置的用途而不同,但通常在 $2\mu\text{m}$ 以上且 $8\mu\text{m}$ 以下的范围选择。与对置基板贴合后,液晶注入口以外的部分通过环氧树脂等密封材料进行密封。片材通过进行UV照射和/或加热而被固化,液晶盒周围被密封。

[0553] 周围被密封了的液晶盒与面板单元断开后,在真空容器内进行减压,将上述液晶注入口浸渍在液晶中,然后泄漏到容器内,由此,将液晶注入到液晶盒内。液晶盒内的减压度通常为 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 以上、优选为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以上,并且通常为 $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下、优选为 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 以下的范围。另外,优选在减压时对液晶盒进行加温,加温温度通常为 30°C 以上、优选为 50°C 以上,并且通常为 100°C 以下、优选为 90°C 以下。

[0554] 减压时的加温保持通常设定在10分钟以上、60分钟以下的范围,然后,浸渍在液晶中。注入了液晶的液晶盒通过使UV固化树脂固化而将液晶注入口密封,由此完成液晶显示装置(面板)。

[0555] 液晶的种类没有特别的限定,可以为芳香族类、脂肪族类、多环状化合物等目前已知的液晶,也可以为溶致液晶、热致液晶等中的任一种。已知的热致液晶有:向列型液晶、层列型液晶及胆甾型液晶等,可以为任意一种。

[0556] [4-2]有机EL显示装置

[0557] 制作具有本发明的滤色片的有机EL显示器时,例如,如图1所示,利用本发明的着色树脂组合物在透明支撑基板10上形成像素20,在形成了像素20的蓝色滤色片上隔着有机保护层30及无机氧化膜40叠层有机发光体500,由此而制作多色的有机EL元件。

[0558] 作为有机发光体500的叠层方法,可以列举:在滤色片上表面依次形成透明阳极

50、空穴注入层51、空穴传输层52、发光层53、电子注入层54及阴极55的方法；使形成在其它基板上的有机发光体500贴合在无机氧化膜40上的方法等。这样制作的有机EL元件100可以适用于被动式驱动方式的有机EL显示装置，也可以适用于主动式驱动方式的有机EL显示装置。

[0559] 实施例

[0560] 接着，列举实施例及比较例更具体地说明本发明，但只要不超出其主旨，本发明并不限于下面的实施例。需要说明的是，在下述实施例中，“份”表示的是“质量份”。

[0561] <绿色颜料>

[0562] 在实施例及比较例中，使用了表1所记载的绿色颜料A及B。

[0563] 需要说明的是，表1中的平均氯原子数、平均溴原子数是利用荧光X射线基本参数法(FP法)测定的值，是在1分子锌酞菁所具有的16个取代位点中所占的氯原子数、溴原子数的平均值。另外，氯化溴化锌酞菁是由氯原子、溴原子将1分子锌酞菁中所具有的16个氢原子全部或部分取代而得到的物质，可以通过由16减去平均氯原子数与平均溴原子数之和来计算出平均氢原子数。另外，平均氯原子数及平均溴原子数可以由通过FP法测定的锌原子、氯原子及溴原子的质量比，以相当于1个锌原子的相对值计算出来。需要说明的是，荧光X射线评价装置使用理学电机工业株式会社制造的RIX-3000，X射线管球使用Rh50kV/50mA，在测定直径30mm φ、真空气氛中进行了测定。测定试样的量为2g，进行加压成型(30mm φ、200kN)后使用。另外，1分子中的平均氯原子数及平均溴原子数设为该测定试样全体的平均值。在RIX-3000的画面中设定的其它具体条件示于表2。另外，绿色颜料B为C.I.颜料绿58。

[0564] [表1]

	种类	平均氯原子数 [个/16个]	平均溴原子数 [个/16个]	平均氢原子数 [个/16个]	
	绿色颜料 A	氯化溴化锌酞菁	2.0	9.3	4.7
	绿色颜料 B	氯化溴化锌酞菁	2.0	12.6	1.4

[0566] [表2]

	光谱	狭缝	分光结晶	检测器	一次滤光器	衰减器
Br	Kb1	COARSE	LIF1	闪烁计数器	OUT	1/1
Zn	Ka	COARSE	LIF1	闪烁计数器	OUT	1/1
C	Ka	5S	RX60	比例计数器	OUT	1/1
N	Ka	5S	RX40	比例计数器	OUT	1/1
C1	Ka	FINE	GE	比例计数器	OUT	1/1

[0568] 另外，表3中记载的是利用燃烧离子色谱法对于与表1同样的绿色颜料A及B测定的氯原子含有比例和溴原子含有比例。具体来说，将各颜料溶解于苯甲酸乙酯中，然后利用燃烧装置进行燃烧，使其燃烧气体吸收于过氧化氢吸收液中，再利用离子色谱法对该吸收液中的离子进行了测定。

[0569] 需要说明的是，表3中所记载的绿色颜料A及B的一分子中所含的平均氢原子数是采用激光解析离子化(Laser Desorption/Ionization、LDI)-质谱分析法(Mass Spectrometry、MS)测定的值。使颜料1~3mg溶解于100mg的THF(四氢呋喃)或NMP(N-甲基吡

咯烷酮)中,施加超声波后,将数 μL 该溶液固定于板上,使用BRUKER公司制造的autoflex speed,以反射模式、Positive模式、激光功率:约40%~60%、500shots $\times 3$ 、 $m/z=300\sim 3000$ 的条件进行了测定。另外,将绿色颜料A的质谱示于图2、将绿色颜料B的质谱示于图3。一分子中所含的平均氢原子数按照以下的顺序进行了测定。

[0570] 首先,以质谱中的最大峰强度作为基准,将其40%强度作为阈值。接着,将该阈值以上的峰作为计算对象的峰,由各个峰的峰值的分子量计算出氢原子数,将它们进行平均,由此计算出平均氢原子数。

[0571] [表3]

	种类	氯原子含有比例[质量%]	溴原子含有比例[质量%]	一分子中所含的平均氢原子数	
[0572]	绿色颜料 A	氯化溴化锌酞菁	4.2	54	6
	绿色颜料 B	氯化溴化锌酞菁	3.3	58	0

[0573] <分散树脂A>

[0574] 按照以下的顺序合成了分散树脂A。

[0575] 首先,准备作为反应槽的带有冷却管的可分离式烧瓶,加入丙二醇单甲醚乙酸酯400质量份,进行氮气置换后,边搅拌边用油浴进行加热,使反应槽的温度升温至90℃。

[0576] 另一方面,在单体槽中加入二甲基-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯30质量份、甲基丙烯酸60质量份、甲基丙烯酸环己酯110质量份、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯5.2质量份、丙二醇单甲醚乙酸酯40质量份,在链转移剂槽中加入正十二硫醇5.2质量份、丙二醇单甲醚乙酸酯27质量份,使反应槽的温度稳定在90℃之后,从单体槽及链转移剂槽开始滴加,使聚合开始。将温度保持在90℃下分别用135分钟进行滴加,滴加结束60分钟后开始升温,使反应槽为110℃。

[0577] 在110℃保持3小时后,在可分离式烧瓶上安装气体导入管,开始进行氧/氮=5/95(v/v)混合气体的鼓泡。接着,向反应槽中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯39.6质量份、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)0.4质量份、三乙胺0.8质量份,保持在110℃下反应了9小时。

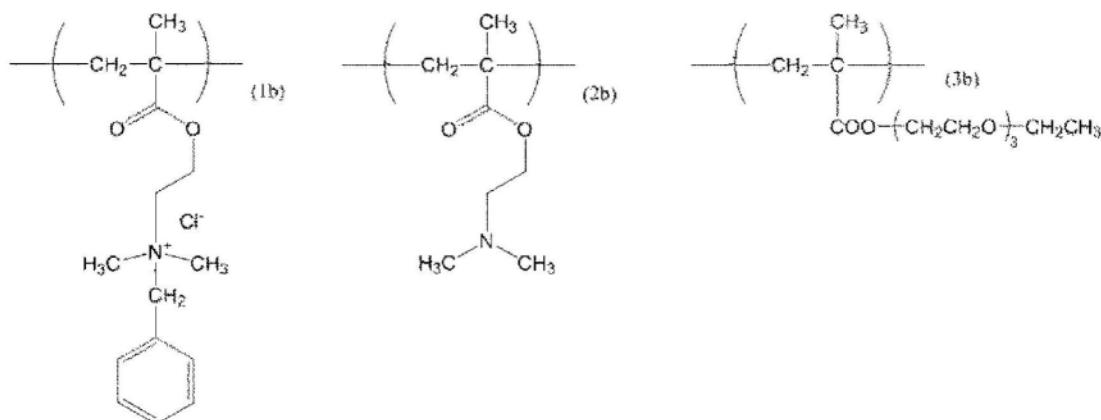
[0578] 冷却至室温,得到了作为分散树脂A的重均分子量8000、酸值101mgKOH/g的聚合物溶液。

[0579] <分散剂A:BYK-Chemie公司制造的分散剂“BYK-LPN6919”>

[0580] 包含具有氮原子含有官能团的A嵌段和具有亲溶剂性的B嵌段的甲基丙烯酸类AB嵌段共聚物,其具有下述式(2b)及(3b)的重复单元、但不具有下述式(1b)的重复单元,其羧值为120mgKOH/g、酸值为1mgKOH/g以下。

[0581] 在A嵌段的全部重复单元中,下述式(2b)的含有比例为100摩尔%,在B嵌段的全部重复单元中,(3b)的含有比例为11摩尔%。

[0582] [化学式24]



[0584] <粘合剂树脂A>

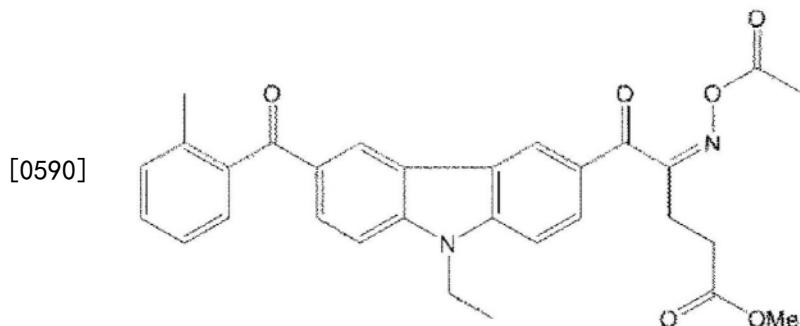
[0585] 按照以下的顺序合成了粘合剂树脂A。

[0586] 边对丙二醇单甲醚乙酸酯145质量份进行氮气置换边进行搅拌,升温至120℃。向其中滴加苯乙烯20质量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯57质量份及具有三环癸烷骨架的单丙烯酸酯(日立化成株式会社制造的FA-513M)82质量份,进而在120℃下继续搅拌了2小时。接着,将反应容器内变更为空气置换,向丙烯酸27质量份中投入三(二甲基氨基甲基)苯酚0.7质量份及对苯二酚0.12质量份,在120℃下继续反应6小时。然后,加入四氢邻苯二甲酸酐(THPA)52质量份、三乙胺0.7质量份,在120℃下反应3.5小时。这样得到的粘合剂树脂A的通过GPC测定并换算为聚苯乙烯的重均分子量Mw约为15000。

[0587] <光聚合引发剂1>

[0588] 在实施例及比较例中,作为光聚合引发剂,使用了具有下述结构的[9-乙基-6-(1-乙酰氧基亚氨基-4-甲氧羰基丁基)咔唑-3-基](2-甲基苯基)酮。

[0589] [化学式25]



[0591] 上述结构式中的“Me”表示甲基。

[0592] <表面活性剂A>

[0593] Megafac F-559(DIC公司制造、氟系表面活性剂)

[0594] (实施例1~5、比较例1~3)

[0595] 以表4所记载的种类及量使用绿色颜料及溶剂,作为分散剂,使用换算为固体成分为4.0质量份的分散剂A,作为分散树脂,使用换算为固体成分为4.0质量份的分散树脂A,并使用直径0.5mm的氧化锆珠225质量份,将它们填充到不锈钢容器中,利用涂料振荡器使其分散6小时,制备了实施例1~5及比较例1~3的绿色颜料分散液。需要说明的是,表4中的沸点是在1013.25hPa下的值、蒸气压是20℃下的值。另外,表4中溶剂1的配合量是绿色颜料分

散液中所含的总量。

[0596] [表4]

	绿色颜料		溶剂						
	绿色 颜料种	配合量 [质量份]	溶剂1			溶剂2			
			种类	配合量 [质量份]	沸点 [℃]	种类	配合量 [质量份]	沸点 [℃]	
[0597]	实施例1	A	12	PGMEA	64	146	DEGEA	16	217 5.6
	实施例2	A	12	PGMEA	64	146	DEGBEA	16	247 5.3
	实施例3	A	12	PGMEA	64	146	1,3-BGDA	16	232 0.026
	实施例4	A	12	PGMEA	64	146	EPP	16	170 200
	实施例5	A	12	PGMEA	64	146	MBA	16	171 369
	比较例1	A	12	PGMEA	64	146	BA	16	126 1200
	比较例2	A	12	PGMEA	64	146	PGMEA	16	146 500
	比较例3	B	12	PGMEA	64	146	PGMEA	16	146 500

[0598] DEGEA:二乙二醇单乙醚乙酸酯

[0599] DEGBEA:二乙二醇单丁醚乙酸酯

[0600] 1,3-BGDA:1,3-丁二醇二乙酸酯

[0601] EEP:3-乙氧基丙酸乙酯

[0602] MBA:3-甲氧基丁基乙酸酯

[0603] BA:乙酸丁酯(丁基乙酸酯)

[0604] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0605] <着色树脂组合物的制备>

[0606] 在上述的各颜料分散液中混合表5所示的其它成分,制备了着色树脂组合物。需要说明的是,表5中的粘合剂树脂及光聚合性单体的配合量是换算成固体成分的值,溶剂的配合量是包含粘合剂树脂及光聚合性单体所含有的溶剂量的值。

[0607] [表5]

成分的种类	成分的详细情况	配合量 [质量份]
色材	表2的绿色颜料分散液	49.78
[0608]	溶剂	丙二醇单甲醚乙酸酯
	粘合剂树脂	粘合剂树脂A
	光聚合性单体	二季戊四醇与丙烯酸的反应物的琥珀酸酐改性物
	光聚合引发剂	光聚合引发剂1
		0.25

[0609] <附着物评价>

[0610] 按照日本特开2007-270147号公报的实施例中记载的(涂布适当性评价方法(I))进行了评价。

[0611] 将按照前面所述的顺序得到的着色树脂组合物经过以下记载的(1)~(4)的工序进行评价,此时,在调节器的悬臂上安装试验片,并使用了自动地进行将其前端在瓶中所充满的着色树脂组合物中反复进出的操作的控制装置。

[0612] (1)在气氛温度23℃下,将长100mm×宽5mm×厚0.6mm的玻璃试验片的纵向前端部分20mm以12.5mm/秒的速度浸渍于着色树脂组合物中,然后保持了4秒钟。

[0613] (2) 将该玻璃试验片以12.5mm/秒的速度从着色树脂组合物中取出,将该玻璃试验片的前端向下保持垂直,然后在气氛温度23℃、湿度55%、风速 0.5 ± 0.2 m/秒的条件下干燥了56秒钟。

[0614] (3) 将工序(1)及(2)重复进行总计120次,在该玻璃试验片上形成了来源于着色树脂组合物的附着物。

[0615] (4) 利用显微镜对玻璃片的附着物进行了观察,将其结果示于表6。需要说明的是,附着物的评价基准如下所述。另外,表6中()内的数值表示的是相对于玻璃片总浸渍面积,被附着物覆盖的面积比例(%)。

[0616] ○: 相对于玻璃片总浸渍面积,被附着物覆盖的面积比例为0%

[0617] △: 相对于玻璃片总浸渍面积,被附着物覆盖的面积比例为超过0%且低于10%

[0618] ×: 相对于玻璃片总浸渍面积,被附着物覆盖的面积比例为10%以上

[0619] [表6]

	绿色 颜料种	溶剂1种类	溶剂2种类	附着物 评价结果
实施例1	A	PGMEA	DEGEA	○ (0)
实施例2	A	PGMEA	DEGBEA	○ (0)
实施例3	A	PGMEA	1,3-BGDA	△ (1)
实施例4	A	PGMEA	EEP	△ (3)
实施例5	A	PGMEA	MBA	△ (4)
比较例1	A	PGMEA	BA	× (30)
比较例2	A	PGMEA	PGMEA	× (20)
比较例3	B	PGMEA	PGMEA	○ (0)

[0620] [0621] 由表6可知,使用绿色颜料A,且使用了沸点为217℃的DEGEA的实施例1、以及使用了沸点为247℃的DEGBEA的实施例2基本上未在玻璃片上发现附着物,非常良好。另外,使用了沸点为232℃的1,3-BGDA的实施例3、使用了沸点为170℃的EEP的实施例4、以及使用了沸点为171℃的MBA的实施例5在玻璃片仅发现极少的附着物,也是良好的。由此可认为,通过使用沸点为150℃以上的高沸点溶剂,在附着物评价的工序(2)中的56秒钟的干燥时不易干燥,容易保持湿润状态,在接下来实施的工序(1)中浸渍4秒钟时,容易再次通过着色树脂组合物而溶解,残留在玻璃片上的附着物的量减少。

[0622] 另一方面,对于使用了沸点为126℃的BA的比较例1、以及仅使用了沸点为146℃的PGMEA的比较例2而言,在玻璃片上发现了非常多的附着物。

[0623] 另外,对于使用了绿色颜料B的比较例3而言,尽管不含沸点为150℃以上的高沸点溶剂,但确认到在玻璃片上基本上未发现附着物。具体理由尚不明确,但认为这是由于,绿色颜料B一分子中所含的平均氢原子数非常少,颜料的润湿性、吸附性良好,从颜料上脱离的分散剂及分散树脂少,可充分覆盖颜料表面,因此对溶剂的溶解性良好。

[0624] 综合表6的结果,在使用了绿色颜料A的情况下,与使用了沸点较低的溶剂的比较例1及2的着色树脂组合物相比,使用了沸点较高的溶剂的实施例1~5的着色树脂组合物存在玻璃片的附着物较少的倾向,可以说涂布特性非常高。

[0625] (实施例6~11)

[0626] 除了以表7的种类及量使用了绿色颜料及溶剂以外,与实施例1同样操作,制备了实施例6~11的绿色颜料分散液。需要说明的是,表7中的沸点是在1013.25hPa下的值、蒸气压是20℃下的值。另外,表7中溶剂1的配合量是绿色颜料分散液中所含的总量。

[0627] [表7]

	绿色颜料		溶剂								
	绿色 颜料种	配合量 [质量份]	溶剂1			溶剂2			溶剂3		
			种类	配合量 [质量份]	沸点 [℃]	种类	配合量 [质量份]	沸点 [℃]	蒸气压 [Pa]	种类	配合量 [质量份]
实施例6	A	12	PGMEA	40	146	1,3-BGDA	40	232	0.026	-	-
实施例7	A	12	PGMEA	16	146	1,3-BGDA	64	232	0.026	-	-
实施例8	A	12	PGMEA	40	146	MBA	40	171	369	-	-
实施例9	A	12	PGMEA	16	146	MBA	64	171	369	-	-
实施例10	A	12	PGMEA	40	146	1,3-BGDA	30	232	0.026	MBA	10
实施例11	A	12	PGMEA	40	146	1,3-BGDA	10	232	0.026	MBA	30
											171
											369

[0629] <着色树脂组合物的制备>

[0630] 在表7的各颜料分散液中混合表8所示的其它成分,制备了着色树脂组合物。需要说明的是,表8中的粘合剂树脂及光聚合性单体的配合量是换算成固体成分的值,溶剂的配合量是包含粘合剂树脂及光聚合性单体所含有的溶剂量的值。

[0631] [表8]

成分的种类	成分的详细情况	配合量 [质量份]
色材	表7的绿色颜料分散液	49.78
溶剂	丙二醇单甲醚乙酸酯	44.18
粘合剂树脂	粘合剂树脂A	3.14
光聚合性单体	二季戊四醇与丙烯酸的反应物的琥珀酸酐改性物	2.63
光聚合引发体系成分	光聚合引发剂1	0.25
表面活性剂	表面活性剂A	0.02

[0633] 接着,与实施例1同样地、按照前面所述的方法进行了附着物评价。将其结果与实施例3及实施例5的结果一起示于表9中。

[0634] [表9]

	绿色 颜料种	溶剂						附着物 评价结果	
		溶剂1		溶剂2		溶剂3			
		种类	配合量 [质量份]	种类	配合量 [质量份]	种类	配合量 [质量份]		
实施例3	A	PGMEA	64	1,3-BGDA	16	-	-	△(1)	
实施例6	A	PGMEA	40	1,3-BGDA	40	-	-	○(0)	
实施例7	A	PGMEA	16	1,3-BGDA	64	-	-	○(0)	
实施例5	A	PGMEA	64	MBA	16	-	-	△(4)	
实施例8	A	PGMEA	40	MBA	40	-	-	△(1)	
实施例9	A	PGMEA	16	MBA	64	-	-	○(0)	
实施例10	A	PGMEA	40	1,3-BGDA	30	MBA	10	○(0)	
实施例11	A	PGMEA	40	1,3-BGDA	10	MBA	30	○(0)	

[0636] 由表9的实施例3、6及7的比较、以及实施例5、8及9的比较可知,通过提高高沸点溶剂的含有比例,可看到被附着物覆盖的面积比例变小的趋势。另外,由实施例6、10及11的比较确认到,使用了一种高沸点溶剂的情况、以及使用了2种以上高沸点溶剂的情况下,被附

着物覆盖的面积比例没有差异。

[0637] <高温处理后的膜褶皱评价>

[0638] 接着,使用实施例8、比较例2、3及4的着色树脂组合物进行了高温处理后的膜褶皱的评价。需要说明的是,对于比较例4而言,除了将绿色颜料种变更为绿色颜料B以外,与实施例8同样地获得。

[0639] 首先,在50mm见方、厚度0.6mm的玻璃基板(旭硝子株式会社制造、AN100)上用旋涂机涂布着色树脂组合物,然后在80℃下干燥了3分钟。需要说明的是,涂膜厚度按照后烘烤后的色度(sx,sy)在C光源下为(0.250、0.580)的方式进行了设定。接着,利用2kW高压水银灯以40mJ/cm²的曝光量对整个面进行了曝光处理。然后,在230℃的烘箱中进行了30分钟的后烘烤。

[0640] 对于这样得到的高温处理基板的膜表面,利用Micromap(菱化系统株式会社制造、三维非接触表面形状测量系统)测定了Sq(均方根偏差粗糙度、nm)、Sa(算术平均粗糙度、nm)、Sz(粗糙度的最大高度、nm)。测定使用50倍的光学透镜、以Focus模式在12800nm×6400nm的视野中进行。需要说明的是,Sq、Sa及Sz基于ISO 25178标准计算,其结果示于表10中。

[0641] 另外,测定所得到的轮廓示于图4(实施例8)、图5(比较例2)、图6(比较例4)及图7(比较例3)。在图4~7的轮廓中,横向宽度为12800nm、进深为6400nm。需要说明的是,各图中看到的数十个凹凸相当于膜褶皱。

[0642] [表10]

[0643]	绿色 颜料种	溶剂				Sq [nm]	Sa [nm]	Sz [nm]			
		溶剂1		溶剂2							
		种类	配合量 [质量份]	种类	配合量 [质量份]						
	实施例8	A	PGMEA	40	MBA	40	2.8	2.2	41		
	比较例2	A	PGMEA	40	PGMEA	40	3.9	3.1	60		
	比较例4	B	PGMEA	40	MBA	40	4.8	3.5	86		
	比较例3	B	PGMEA	40	PGMEA	40	6.9	5.4	80		

[0644] 由表10确认了以下结果:对于使用绿色颜料A、且使用了高沸点溶剂的实施例8而言,Sq、Sa及Sz的值均较小,有效地抑制了膜褶皱。特别是,由于Sq与Sa之差小、Sz的值也小,确认了由褶皱引起的表面凹凸少,并且在测定视野中也没有褶皱的不均。伴随着近年来的宽色域化,滤色片中的颜料浓度增高,由此存在产生膜褶皱的倾向。如果产生膜褶皱,则由此会产生颜色不均,在形成面板时还会产生断线不良等问题。因此给出了以下的启示:通过使用本发明的着色树脂组合物、颜料分散液,即使在宽色域化的情况下也能够抑制膜褶皱的产生,进而还能够有效地抑制颜色不均、形成面板时的断线不良等。

[0645] 另一方面,对于使用绿色颜料A、且未使用高沸点溶剂的比较例2而言,Sq、Sa及Sz的值均较大,确认到产生了膜褶皱。特别是,由于Sq与Sa之差小、Sz值大,确认到在测定视野中的整个面上产生了褶皱。

[0646] 另一方面,对于使用了绿色颜料B的比较例4及3而言,Sq、Sa及Sz的值均非常大,确认到产生了膜褶皱。特别是,确认到以下结果:虽然由于高沸点溶剂的使用而改善了Sq及Sa的值,但不管是否使用了高沸点溶剂,Sz的值均较大,因此,虽然通过使用高沸点溶剂部分地改善了膜褶皱,但仍部分地残留有大的膜褶皱。

[0647] 上述结果的差异被认为是由于以下原因：如后面所叙述，与绿色颜料B相比，绿色颜料A的着色力高，因此，对于绿色颜料A而言，可以减薄用于获得同一色度的膜所需要的膜厚，从而可以相对减少作为挥发成分的溶剂量，另外，还可以相对减少作为有助于热变形的成分的粘合剂树脂等成分的量。另外，与绿色颜料B相比，使用了绿色颜料A的情况下，通过使用高沸点溶剂而大幅改善了Sz的值，其详细理由尚不明确，但可认为是由于以下原因：与绿色颜料B相比，绿色颜料A的平均氢原子数为给定值以上，因此与溶剂的亲和性大，高沸点溶剂容易均匀存在于整个膜上，可以在膜的整个面上抑制挥发成分的蒸发，其结果，可以在膜的整个面上抑制膜褶皱的产生。

[0648] <着色力评价>

[0649] 使用表4记载的比较例2或比较例3的绿色颜料分散液、以下记载的黄色颜料分散液，并将颜料分散液的使用量变更为表11所记载的量，除此以外，按照与上述<着色树脂组合物的制备>同样的方法制备了着色树脂组合物。需要说明的是，颜料分散液的使用量按照制作膜厚2.00μm的涂膜时在C光源下的色度达到sx=0.280、sy=0.600的方式进行了调整。另外，表11所记载的颜料浓度是全部颜料在着色树脂组合物的全部固体成分中的含有比例。

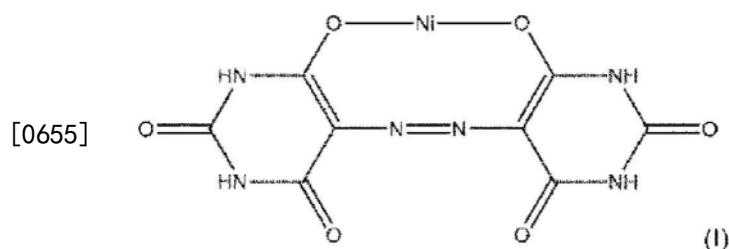
[0650] <黄色颜料分散液的制备>

[0651] 作为黄色颜料，使用换算为固体成分为12.0质量份的黄色颜料C，作为分散剂，使用换算为固体成分为4.0质量份的分散剂A，作为分散树脂，使用换算为固体成分为4.0质量份的分散树脂A，作为溶剂，使用丙二醇单甲醚乙酸酯80.0质量份，并使用直径0.5mm的氧化锆珠225质量份，将它们填充到不锈钢容器中，利用涂料振荡器使其分散6小时，制备了黄色颜料分散液。

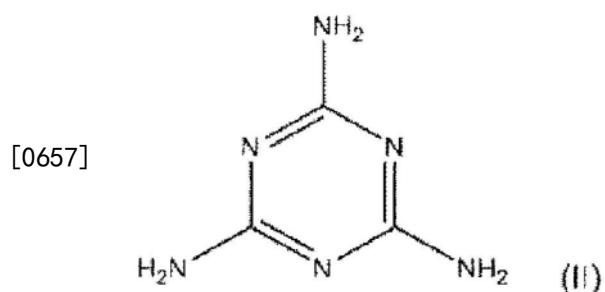
[0652] <黄色颜料C>

[0653] 作为黄色颜料C，使用的是下述式(I)所示的偶氮巴比土酸与镍按1:1形成的配位化合物或其互变异构体中插入下述式(II)所示的化合物而形成的镍偶氮配位化合物(E4GN-GT、LANXESS公司制造)。

[0654] [化学式26]



[0656] [化学式27]



[0658] [表11]

	绿色颜料分散液		黄色颜料分散液		颜料浓度 [质量%]
	绿色颜料种	配合量[质量份]	黄色颜料种	配合量[质量份]	
参考例1	A	9.2	C	13.8	23
参考例2	B	29.7	C	13.3	43

[0660] 由表11可知,相对于使用了绿色颜料B的参考例2,使用了绿色颜料A的参考例1的颜料浓度低、着色力高。如果颜料浓度小,则能够使用换算成固体成分更多的粘合剂树脂、光聚合性单体及光聚合引发剂等,对于显影性、可靠性等诸多特性是有利的。其详细的理由尚不明确,但可认为是由于以下原因:对于相同颜料浓度下的透射光谱进行比较时,由于一分子中所含的平均氢原子数的影响,与绿色颜料B相比,绿色颜料A的峰的半值宽度窄,有效地遮蔽了红色及蓝色的透射光。

[0661] (实验例1~6、比较实验例1~5)

[0662] 将表12中记载的绿色颜料、黄色颜料C、分散剂A、分散树脂A、溶剂(丙二醇单甲醚乙酸酯)与直径0.5mm的氧化锆珠225质量份填充到不锈钢容器中,利用涂料振荡器使其分散6小时,制备了绿色颜料分散液A及B。需要说明的是,表中的“溶剂”以外的成分的配合量是换算成固体成分的值。

[0663] [表12]

	绿色颜料		黄色颜料 C	分散剂 A	分散树脂 A	溶剂
	种类	配合量 [质量份]	配合量 [质量份]	配合量 [质量份]	配合量 [质量份]	配合量 [质量份]
绿色颜料 分散液 A	绿色颜料 A	7.4	5.2	3.2	4.2	80.0
绿色颜料 分散液 B	绿色颜料 B	12.1	0.5	3.2	4.2	80.0

[0665] <着色树脂组合物的制备>

[0666] 在上述各颜料分散液中混合表13所示的其它成分,制备了着色树脂组合物。需要说明的是,绿色颜料种与光聚合引发剂种的组合如表14所记载。

[0667] 另外,表13中的粘合剂树脂及光聚合性单体的配合量是换算成固体成分的值,溶剂的配合量是包含粘合剂树脂及光聚合性单体所含有的溶剂量的值。

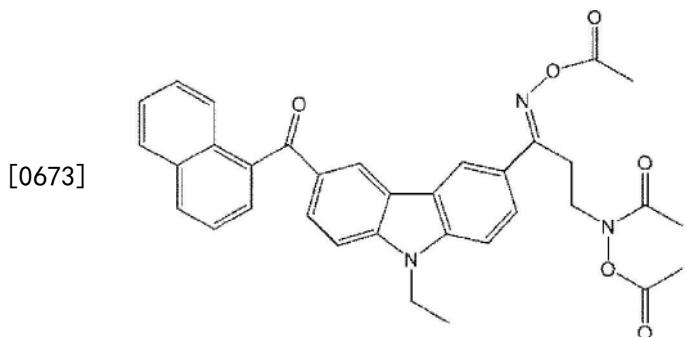
[0668] [表13]

成分的种类	成分的详细情况	配合量 [质量份]
颜料分散液	绿色颜料分散液 A 或 B	44.3
溶剂	丙二醇单甲醚乙酸酯	48.5
粘合剂树脂	粘合剂树脂 A	2.5
光聚合性单体	二季戊四醇与丙烯酸的反应物的琥珀酸酐改性物	4.3
光聚合引发剂	光聚合引发剂 A~I	0.4

[0670] 表14中的光聚合引发剂A~I如以下所示。

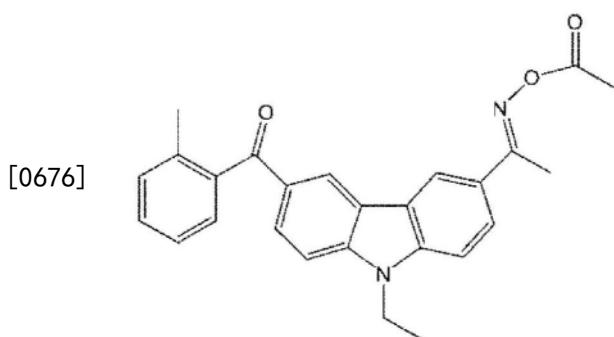
[0671] <光聚合引发剂A>具有以下化学结构的肟酯类化合物

[0672] [化学式28]



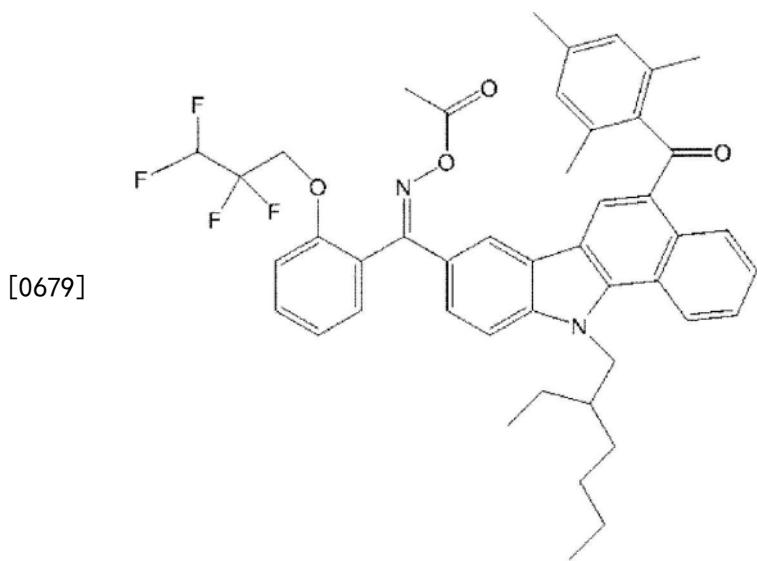
[0674] <光聚合引发剂B>Irgacure OXE02 (BASF公司制造)

[0675] [化学式29]



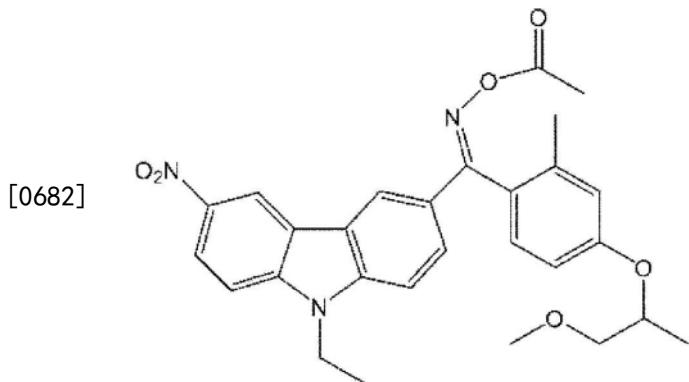
[0677] <光聚合引发剂C>Irgacure OXE03 (BASF公司制造)

[0678] [化学式30]



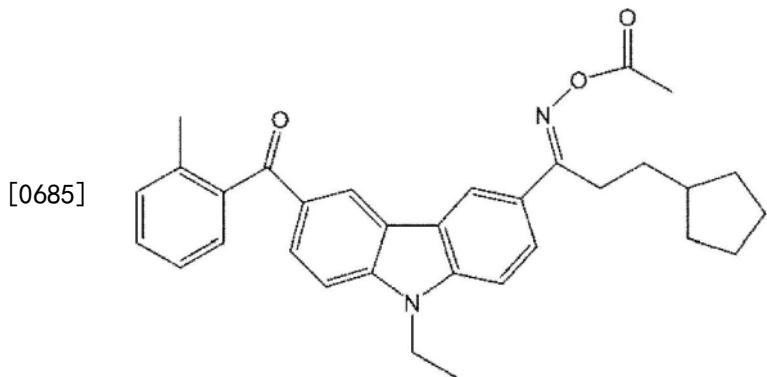
[0680] <光聚合引发剂D>具有以下化学结构的肟酯类化合物

[0681] [化学式31]



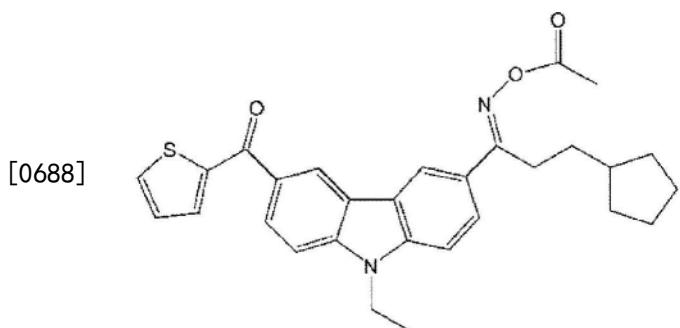
[0683] <光聚合引发剂E>TR-PBG-304(常州强力电子有限公司制造)

[0684] [化学式32]



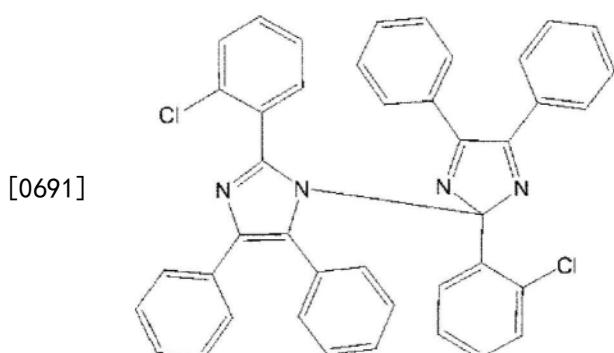
[0686] <光聚合引发剂F>TR-PBG-314(常州强力电子有限公司制造)

[0687] [化学式33]



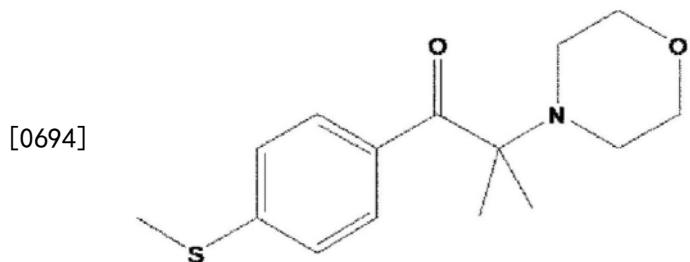
[0689] <光聚合引发剂G>2,2' -双(2-氯苯基)-4,4',5,5' -四苯基-1,2' -双咪唑(BCIM)

[0690] [化学式34]



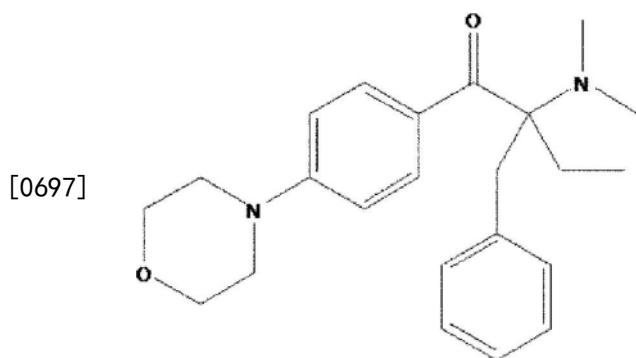
[0692] <光聚合引发剂H>Irgacure 907(BASF公司制造)

[0693] [化学式35]



[0695] <光聚合引发剂I> Irgacure 369 (BASF公司制造)

[0696] [化学式36]



[0698] <最小密合评价>

[0699] 在蒸镀有铬的玻璃基板上分别利用旋涂来涂布各着色树脂组合物,用80℃的热板进行了3分钟的预烘烤。在涂布时调整转速以使得后烘烤后涂膜的膜厚为2.0μm。

[0700] 接着,以150μm间隙设置具有宽度为1~50μm(1~10μm:间隔1μm、15~50μm:间隔5μm)的直线状开口部的掩模图案,利用高压水银灯透过该掩模图案对样品以40mJ/cm²进行了曝光,然后使用0.04质量%氢氧化钾水溶液在显影液温度23℃下以0.25MPa的压力进行了喷雾显影。进行显影的时间为预先测定的着色树脂组合物的溶解时间的2倍。对于基板而言,在显影后,用水进行充分地淋洗,然后用洁净的空气进行了干燥。然后,在230℃的烘箱中进行了30分钟的后烘烤。

[0701] 用光学显微镜对按照上述顺序得到的直线状图案进行观测,在宽度不同的直线状掩模图案中,特定残留于基板上的图案中所对应的掩模的开口部宽度最小的图案,将其开口部的宽度设为最小密合,将其结果示于表14中。

[0702] 由表14可知,如比较实验例1及2那样使用了绿色颜料B的情况下,使用肟酯类化合物作为光聚合引发剂、以及使用肟酯类化合物以外的引发剂这两种情况下最小密合均良好。

[0703] 另一方面,如比较实验例3~5那样使用了绿色颜料A的情况下,使用肟酯类化合物以外的引发剂作为光聚合引发剂时,最小密合的值大,可以说密合性差。另一方面,如实验例1~6那样使用了绿色颜料A的情况下,通过使用肟酯类化合物作为光聚合引发剂,最小密合的值小、密合性良好。

[0704] 可以认为,与绿色颜料B相比,绿色颜料A的平均氢原子数高,由于上述差异而产生的光吸收特性的不同,绿色颜料A虽然存在不易充分地光固化至涂膜内部的倾向,但通过使用在低波长区域具有更大的吸收带的肟酯类化合物作为光聚合引发剂,可以充分地光固化

至涂膜内部,从而可以密合性良好地形成微细的图案。

[0705] <膜厚、着色力评价>

[0706] 在50mm见方、厚度0.6mm的玻璃基板(旭硝子株式会社制造、AN100)上用旋涂机涂布上述着色树脂组合物,然后在80℃下干燥了3分钟。接着,利用2kW高压水银灯以40mJ/cm²的曝光量对整个面进行了曝光处理。

[0707] 然后,在230℃的烘箱中进行了30分钟后烘烤。

[0708] 利用株式会社日立制作所制造的分光光度计U-3310对这样得到的涂布基板测定了透射光谱。由所得到的透射光谱计算出用于使在C光源下的色度达到(sx=0.240,sy=0.580)所需的膜厚,再计算出用于使膜厚为2.00μm的必要颜料浓度(全部颜料相对于全部固体成分的质量%),将其作为着色力进行了评价,将其结果示于表14中。

[0709] 由表14可知,相对于使用了绿色颜料B的比较实验例1及2,使用了绿色颜料A的实验例1~6的必要颜料浓度低、着色力高。如果必要颜料浓度小,则可以以换算成固体成为这部分的量来更多地配合粘合剂树脂、光聚合性单体及光聚合引发剂等,因此对于显影性、可靠性等诸多特性是有利的。

[0710] 产生着色力的差异的详细的理由尚不明确,但可认为是由于以下原因:在相同颜料浓度下对透射光谱进行比较时,与绿色颜料B相比,绿色颜料A的峰的半值宽度变窄,因此有效地遮蔽了红色及蓝色的透射光。

[0711] [表14]

	颜料	引发剂	最小密合 [μm]	膜厚 [μm]	必要颜料浓度 [质量%]
实验例1	绿色颜料A	引发剂A	5	2. 27	3 4
实验例2	绿色颜料A	引发剂B	5	2. 20	3 3
实验例3	绿色颜料A	引发剂C	4	2. 33	3 5
实验例4	绿色颜料A	引发剂D	5	2. 27	3 4
实验例5	绿色颜料A	引发剂E	4	2. 20	3 3
实验例6	绿色颜料A	引发剂F	4	2. 20	3 3
[0712]	比较	绿色颜料B	引发剂G	3. 33	5 0
[0712]	比较	绿色颜料B	引发剂A	3. 47	5 2
[0712]	比较	绿色颜料A	引发剂G	2. 07	3 1
[0712]	比较	绿色颜料A	引发剂H	1. 94	2 9
[0712]	比较	绿色颜料A	引发剂I	2. 00	3 0

[0713] 由以上可知,通过将一分子中所含的平均氢原子数为给定量以上的卤化锌酞菁颜料和肟酯类化合物组合使用,可以实现兼备着色力和密合性。

[0714] 参照特定的实施方式详细地对本发明进行了说明,但本领域技术人员应明确的是,在不脱离本发明的意图和范围的情况下,可以进行各种变更、修正。本申请基于2015年3月27日提出的日本专利申请(特愿2015-067187)、2015年10月20日提出的日本专利申请(特愿2015-206474)、2015年10月21日提出的日本专利申请(特愿2015-207298)及2016年3月11

日提出的日本专利申请(特愿2016-048419)而完成,其内容作为参考已被引入到本申请中。

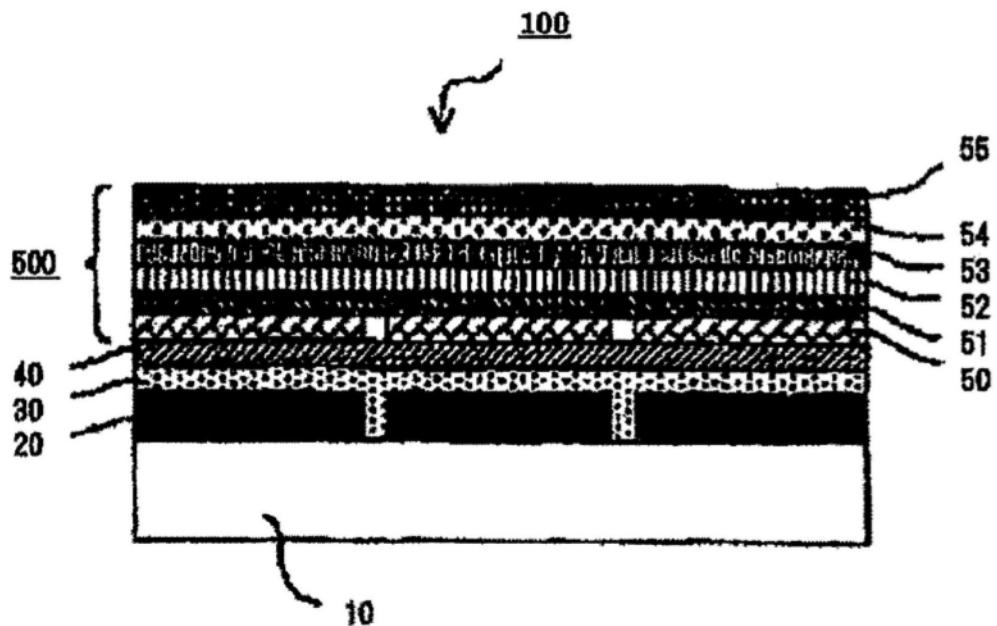


图1

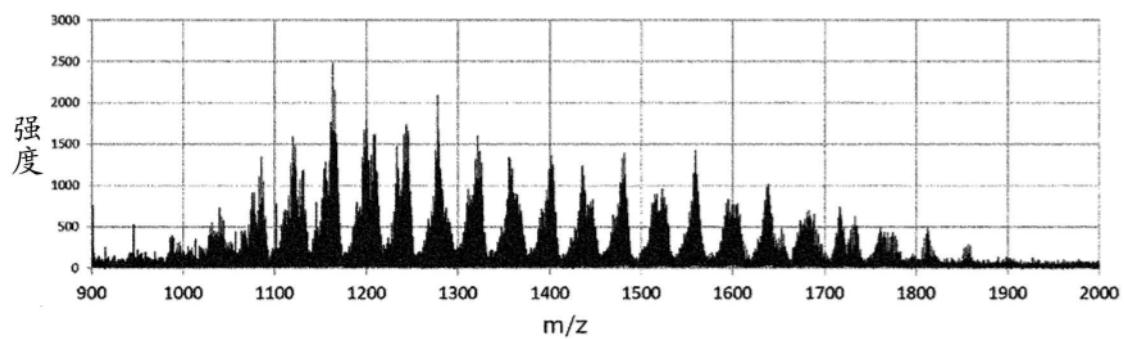


图2

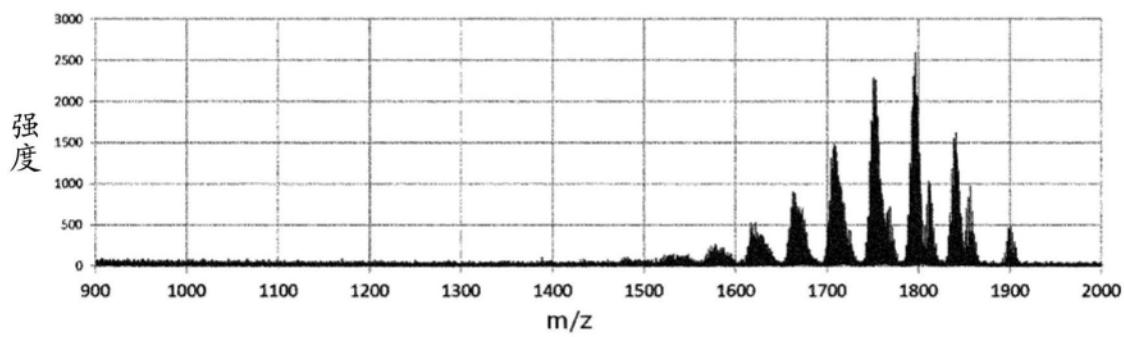


图3

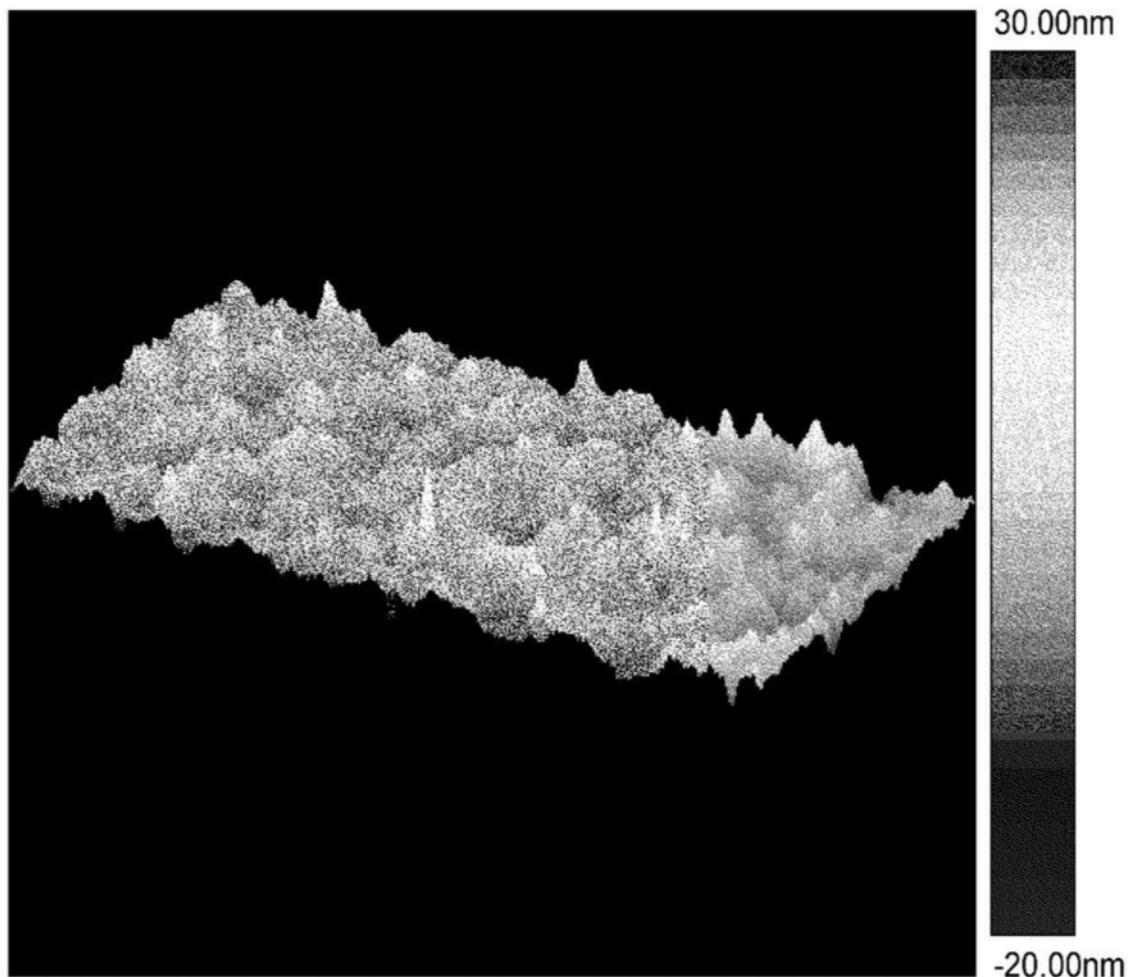


图4

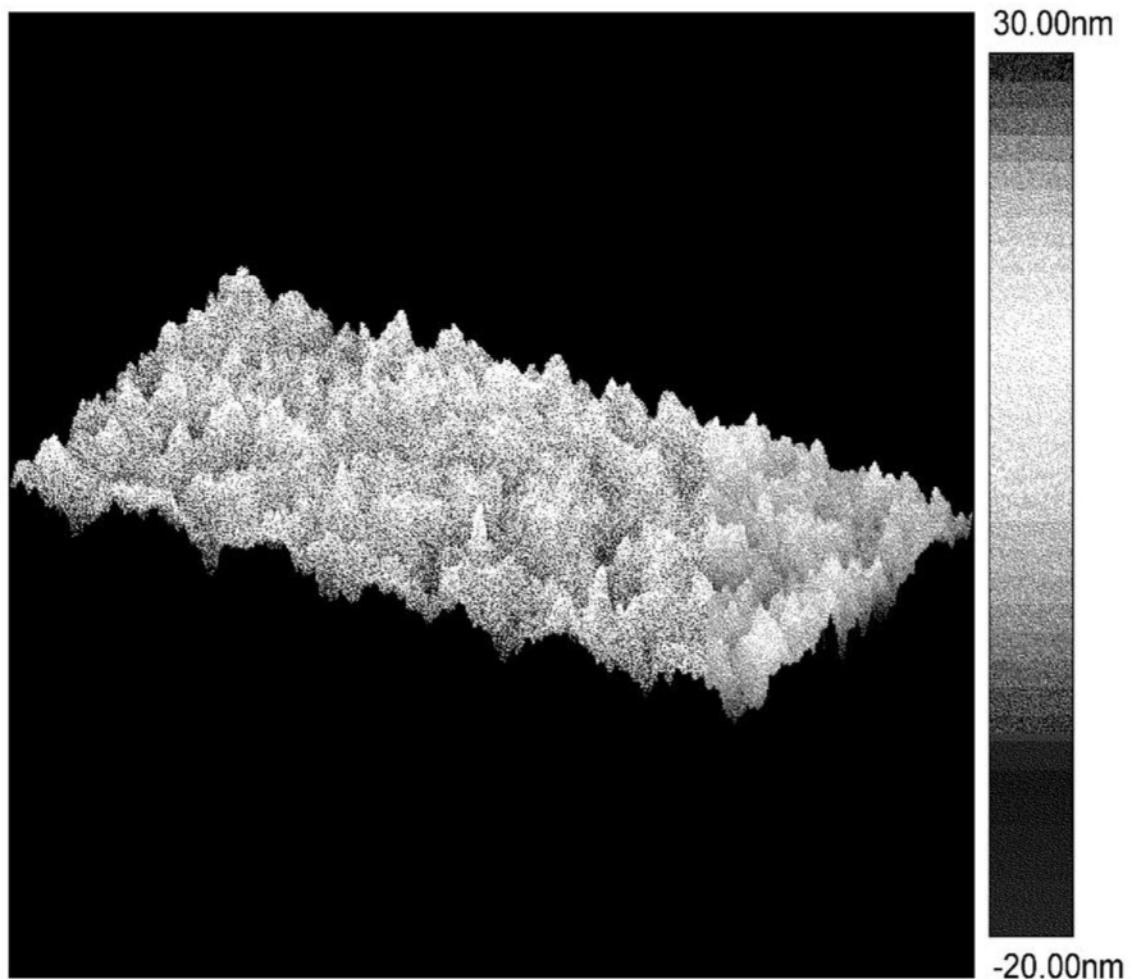


图5

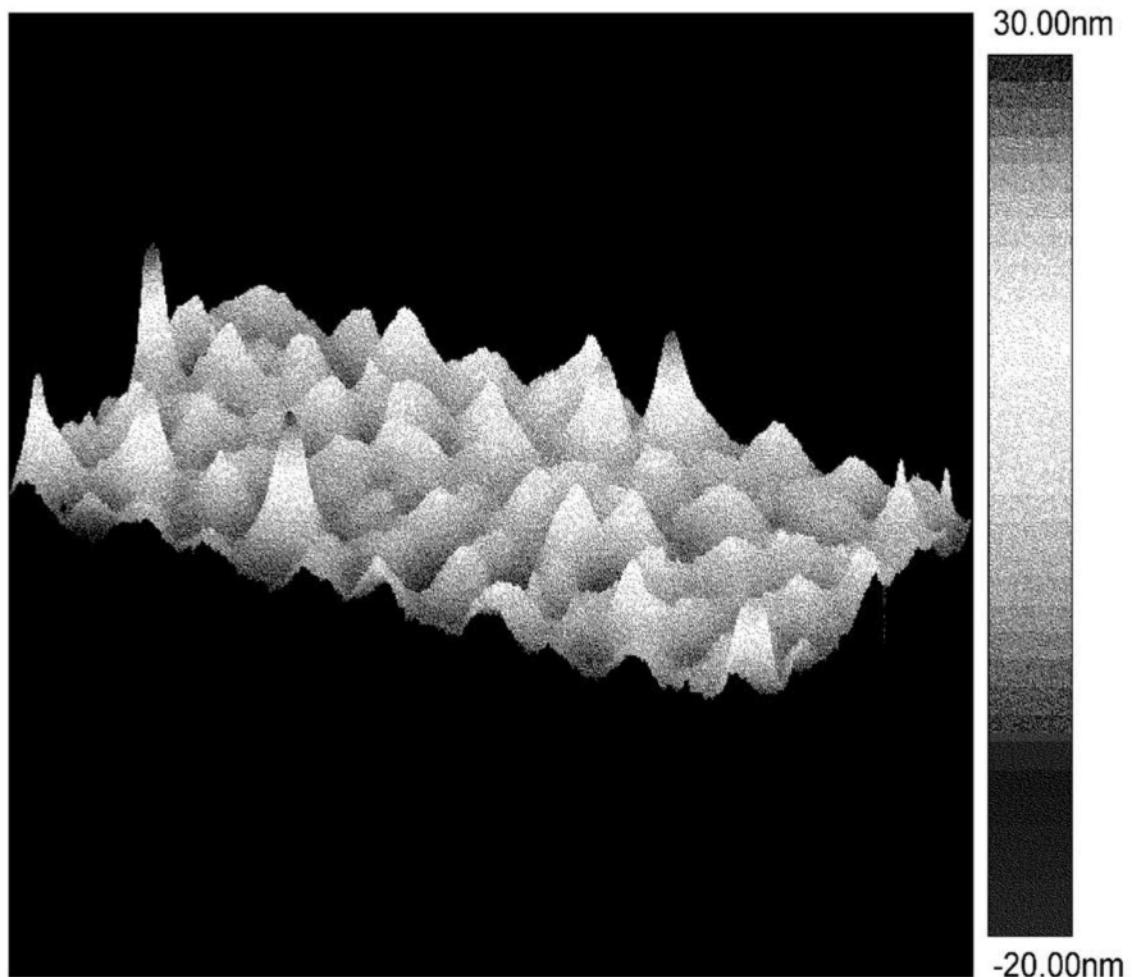


图6

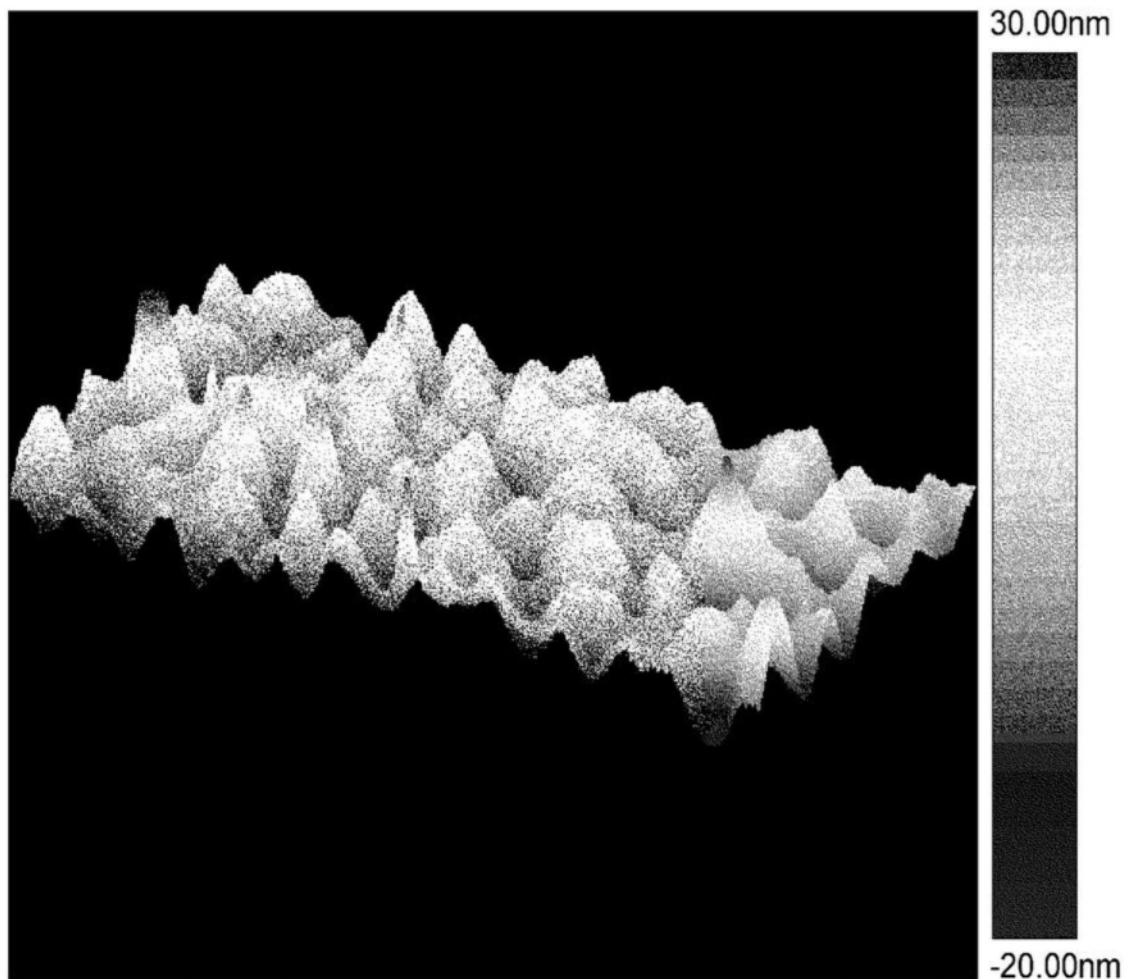


图7